

THESES

DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentées à
L'UNIVERSITE DE NANCY I

par

Abdallah EL MASLOUT

Ingénieur E.N.S.I.C.
Assistant à l'UNIVERSITE de NANCY I

Première thèse :

“ PHOSPHURES TERNAIRES DE LITHIUM
- POLYPHOSPHURES - ”

Deuxième thèse :

“ ETAT ACTUEL DES RECHERCHES CONCERNANT LA SYNTHÈSE DES
APATITES ; EN PARTICULIER, STRUCTURE CRISTALLINE DES
APATITES SYNTHÉTIQUES EN COMPARAISON AVEC CELLE DES
APATITES NATURELLES ”

SOUTENUE LE 10 JUILLET 1974 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

Président	:	M. le Doyen J. AUBRY
Examineurs	:	M. C. GLEITZER
		M. P. GRANGER
		M. J.P. MOTTE
		M. J. PROTAS
Invités	:	M. P. HAGENMULLER
		M. P. MERIEL

THESES

DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentées à
L'UNIVERSITE DE NANCY I

par

Abdallah EL MASLOUT

Ingénieur E.N.S.I.C.
Assistant à l'UNIVERSITE de NANCY I

Première thèse :

“ PHOSPHURES TERNAIRES DE LITHIUM
- POLYPHOSPHURES - ”

Deuxième thèse :

“ ETAT ACTUEL DES RECHERCHES CONCERNANT LA SYNTHÈSE DES
APATITES ; EN PARTICULIER, STRUCTURE CRISTALLINE DES
APATITES SYNTHÉTIQUES EN COMPARAISON AVEC CELLE DES
APATITES NATURELLES ”

SOUTENUE LE 10 JUILLET 1974 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

Président	:	M. le Doyen J. AUBRY
Examineurs	:	M. C. GLEITZER
		M. P. GRANGER
		M. J.P. MOTTE
		M. J. PROTAS
Invités	:	M. P. HAGENMULLER
		M. P. MERIEL



— à Monsieur le Professeur Jacques AUBRY

Doyen Honoraire de la FACULTE des SCIENCES de NANCY

Hommage respectueux et reconnaissant

— à Monsieur Charles GLEITZER

Maître de Recherches au C.N.R.S.

— à Monsieur J.P. MOTTE

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

Témoignage de profonde gratitude

à mes Parents

au Docteur Abderrahmane EL MASLOUT

à toute ma famille

Témoignage d'affection et de reconnaissance

- à tous mes amis -

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de Monsieur le Doyen Jacques AUBRY.

Je prie mon Maître de trouver ici l'assurance de ma profonde reconnaissance pour la sollicitude bienveillante qu'il n'a cessé de me témoigner et l'aide précieuse qu'il m'a apportée tout au long de cette étude. L'ampleur de ses connaissances, sa passion pour la chimie et ses grandes qualités morales resteront pour moi un exemple.

Malgré ses nombreuses occupations, Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER a bien voulu accepter de faire partie de mon Jury. Je suis extrêmement sensible à l'honneur qu'il me fait et c'est avec respect que je lui en exprime ma reconnaissance.

Je suis heureux d'adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur Pierre MERIEL, Ingénieur au C.E.N. de SACLAY, pour l'intérêt qu'il a porté à mes premiers résultats et l'honneur qu'il me fait en acceptant d'en juger le développement.

Monsieur Charles GLEITZER, Maître de Recherches au C.N.R.S., et Monsieur Jean-Pierre MOTTE, Attaché de Recherches au C.N.R.S., ont suivi, dans le détail, la progression de ce travail. La part qui leur en revient est essentielle. Et c'est avec joie que je tiens à leur dire ici toute ma gratitude pour leur aide généreuse et efficace et pour l'intérêt constant avec lequel ils ont su diriger ce travail.

Les études structurales ont été effectuées au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie sous la direction de Monsieur le Professeur Jean PROTAS. Il m'est profondément agréable de lui exprimer

ma vive reconnaissance pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe et pour l'aide qu'il m'a toujours prodiguée en me faisant bénéficier de l'étendue de son savoir.

Je suis également très sensible à la présence dans mon jury de Monsieur Pierre GRANGER, Maître-Assistant au Laboratoire de Chimie Théorique. Je lui dois des remerciements particuliers pour son aide qui m'a permis une ouverture sur des techniques nouvelles, et pour ses conseils qui m'ont bien encouragé.

Mes remerciements vont également à Monsieur Alain COURTOIS, Maître-Assistant à l'UNIVERSITE, pour sa compétence, sa disponibilité et son soutien. De même, je voudrais remercier toute l'équipe du Laboratoire de Cristallographie pour sa sympathie.

Tous mes camarades de laboratoire ont su m'entourer d'une amitié généreuse et délicate. Qu'ils en soient remerciés ! Je leur sais gré également de leur aide : on ne reste pas de longues années dans un laboratoire sans contracter une dette de reconnaissance envers ses camarades, plus particulièrement les "anciens" : MM. A. BON, J.F. BRICE, R. GERARDIN, F. JEANNOT, J.M. LECUIRE, M. ZANNE et surtout Omer EVRARD, Maître-Assistant à l'UNIVERSITE, qui a guidé avec bienveillance mes premiers pas dans l'enseignement et dont les conseils m'ont toujours été précieux.

Enfin, Mademoiselle BRANCHAREL a assuré avec l'efficacité et le sourire qu'on lui connaît la tâche ingrate de reproduire ce manuscrit. En sa personne, c'est à tous les membres des services techniques et administratifs de la Faculté que j'exprime mes remerciements pour leur compétence et leur dévouement.

INTRODUCTION

A la suite des recherches effectuées dans le laboratoire sur les nitrures ternaires à caractère salin (1), (2), (3), une extension était indiquée pour les composés ternaires avec d'autres éléments de la colonne V (P et Sb notamment).

Le présent travail s'intéresse, en particulier, aux phosphures ternaires à caractère ionique. Les travaux de JUZA (4) ont montré l'existence de nombreuses combinaisons ternaires entre le lithium, le phosphore et divers métaux.

La structure antifluorine est de règle dans ces composés où le caractère salin de Li_3P est conservé.

En cherchant à étendre cette série, nous nous sommes plus particulièrement attachés aux composés dont la structure appartient à l'antifluorine ou en dérive

- . par déformation du réseau
- . par remplissage des sites cationiques vacants.

Ainsi, nous avons d'abord montré que l'étain et le cadmium pouvaient conduire à deux phosphures ternaires de lithium : Li_5SnP_3 et LiCdP , de structure antifluorine, avec répartition statistique des cations pour le premier et répartition ordonnée pour le second. La première partie de ce travail sera donc consacrée à l'étude de ces composés.

Avec le béryllium, nous avons obtenu un composé LiBeP où une déformation quadratique de la structure antifuorine apparaît. Par ailleurs, au cours de l'étude de LiBeP , nous avons été amenés à déterminer la structure du binaire dont il procède : Be_3P_2 . Aussi l'étude de ces deux phosphures constitue-t-elle la seconde partie de ce travail.

D'autre part, après avoir montré dans le cas des ternaires avec l'étain qu'un excès de lithium s'introduit dans les sites octaédriques vacants de l'antifuorine, en même temps que les cations tétraédriques s'ordonnent, nous avons fait appel à la spectrométrie Mössbauer et à la R.M.N. du solide afin de compléter l'étude cristallographique de cet arrangement ordonné, et d'obtenir des indications sur la nature des liaisons dans ces phases non stoechiométriques de formule $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ et $\overline{\text{Li}_9\text{Sn}_{0.75}\text{P}_4}$.

Dans le cas des éléments des terres rares tétravalents nous avons mis en évidence un nouveau type de combinaison ternaire. Ces composés de formule Li_2LnP_2 ont pu être préparés avec le cérium et le praséodyme. Ils cristallisent dans un système type La_2O_3 et peuvent être encore rattachés à l'antifuorine.

Nous avons enfin étudié les réactions des divers phosphures préparés avec la vapeur de phosphore. Nous avons constaté que dans la plupart des cas il n'était pas possible d'incorporer du phosphore dans le réseau des diverses combinaisons ternaires. En particulier, en ce qui concerne les phosphures de lithium et d'un métal divalent, la réaction avec le phosphore conduit à des polyphosphures binaires. Nous avons mis ainsi en évidence deux composés nouveaux : BeP_2 et MgP_4 dont l'étude constitue la dernière partie de ce travail.

CHAPITRE I

PREPARATION DES PHOSPHURES

I - Phosphures ternaires

1. Méthodes générales de préparation
2. Choix d'une méthode
3. Phosphures ternaires préparés

II - Phosphures binaires

1. Méthodes générales de préparation
2. Choix d'une méthode
3. Phosphures de lithium
 - Li_3P
 - LiP
 - Autres phosphures de Li
4. Phosphures de béryllium
5. Phosphures de cadmium
6. Phosphures des terres rares

CHAPITRE I

PREPARATION DES PHOSPHURES

I - Phosphures ternaires

1. Méthodes générales de préparation

Pour la préparation des phosphures ternaires du lithium et d'un métal M, quatre méthodes ont été retenues :

- a. Union directe des éléments : $\text{Li} + \text{M} + \text{P}$
- b. Phosphuration d'un alliage : $\text{Li}_x\text{M} + \text{P}$
- c. Action d'un phosphure de lithium — Li_3P ou LiP — sur le métal, éventuellement en présence de phosphore : Li_3P (ou LiP) + $\text{M} + \text{P}$
- d. Action de Li_3P (ou LiP) sur le phosphure métallique :
 $\text{Li}_3\text{P} + \text{M}_x\text{P}$ ou $\text{LiP} + \text{M}_x\text{P}$.

2. Choix d'une méthode

Parmi ces quatre modes opératoires, l'action de Li_3P ou de LiP sur le phosphure métallique nous paraît préférable. Elle donne, en effet, des produits mieux cristallisés et en général mieux définis.

Par synthèse à partir des éléments une partie du lithium et du phosphore risque toujours d'être perdue par sublimation ou fixation sur les parois. De plus, ce mode opératoire conduit souvent à un mélange de phosphures binaires mal définis ou parfois inconnus.

D'autre part, en plus des problèmes de corrosion posés par la réactivité considérable du lithium fondu, les métaux utilisés n'étant généralement pas disponibles sous forme pulvérulente, il est impossible de préparer un mélange homogène dès le départ. De là les homodénésations successives et les risques de contamination.

C'est pourquoi nous nous sommes efforcés d'effectuer nos préparations à partir de Li_3P (ou LiP) et des divers phosphures binaires métalliques, éventuellement en présence de vapeur de phosphore.

Les tableaux ci-dessous indiquent les principaux ternaires obtenus et leurs modes de préparation.

Quel que soit le mode opératoire employé, nous avons préalablement exploré le diagramme ternaire, notamment en partant de mélanges en proportions différentes de Li_3P et de phosphures binaires métalliques. Toutes les réactions sont suivies par analyse radiocristallographique.

3. Phosphures ternaires préparés

Phosphure ternaire	LiBeP	LiCdP
Produits de départ	$\text{LiP} + \text{Be} \quad 750^\circ / 24 \text{ h}$ $\left. \begin{array}{l} \text{Li}_3\text{P} + \text{Be} + \text{P} \\ \text{Li}_3\text{P} + \text{Be}_3\text{P}_2 \end{array} \right\} 660^\circ / 24 \text{ h}$	$\left. \begin{array}{l} \text{Li} + \text{Cd} + \text{P} \\ \text{"LiCd"} + \text{P} \end{array} \right\} 500^\circ / 24 \text{ h}$ $\left. \begin{array}{l} \text{Li}_3\text{P} + \text{Cd} + \text{P} \\ \text{Li}_3\text{P} + \text{Cd}_3\text{P}_2 \end{array} \right\} 680^\circ / 24 \text{ h}$
Observations	Couleur ocre - brun	Produit noir
	- Début de réaction vers 500° (réaction lente)	- Début de réaction : .à partir des éléments : 180° .à partir des binaires : 400°
	- Sensibilité à l'humidité ++	- Ampoule soigneusement thermostatée car Cd et Cd_3P_2 volatils
	- Dosage % (Li:14,2 ; Be:18,9 ; P:65,5) % théorique (Li:14,8 ; Be:19,2 ; P:66,0)	- Sensibilité à l'humidité + - Dosage % (Li:4,8 ; Cd:74,7 ; P : 21) % théorique (Li:4,6 ; Cd:74,8 ; P:20,6)

	Li_5SnP_3	Li_8SnP_4
Produits de départ	$\text{Li} + \text{Sn} + \text{P}$ $500^\circ/24 \text{ h}$ $\boxed{\text{Li}_3\text{P} + \text{Sn} + \text{P}}$ $600^\circ/8 \text{ j}$	$\text{Li} + \text{Sn} + \text{P}$ $600^\circ/2 \text{ j}$ $\text{Li}_3\text{P} + \text{Sn} + \text{P}$ $\boxed{\text{Li}_5\text{SnP}_3 + \text{Li}_3\text{P}}$
Observations	Couleur noire	Produit rouge-brun foncé
	- Début de la réaction à la fusion de Sn (mais réaction lente) - Li_5SnP_3 se décompose dès 700° d'où la réaction à 600° pendant 8 jours - Sensibilité à l'humidité +++	Sensibilité à l'humidité +++

Produit	Li_2CeP_2	Li_2PrP_2
Produits de départ	$\text{Li} + \text{Ce} + \text{P}$ $600^\circ\text{-}700^\circ/1 \text{ j}$ $\text{Li}_3\text{P} + \text{Ce} + \text{P}$ $\boxed{\text{Li}_3\text{P} + \text{CeP} + \text{P}}$ $900^\circ/1 \text{ à } 2 \text{ j}$ $\text{P} + \text{Ce}$	$\text{Li} + \text{Pr} + \text{P}$ $\text{Li}_3\text{P} + \text{Ce} + \text{P}$ $\boxed{\text{Li}_3\text{P} + \text{PrP} + \text{P}}$ $\text{LiP} + \text{Ce}$
Observations	Couleur noire	Couleur noire
	Pertes de Li ou de Li_3P dues aux températures de réaction élevées Sensibilité à l'humidité ++	Mêmes observations que pour Li_2CeP_2

Remarques

Toutes ces synthèses ont été réalisées en ampoule de quartz scellée avec :

- creuset en alumine ou en acier inox pour les réactions $\text{Li}_3\text{P} + \text{M}_x\text{P}$ et $\text{Li}_3\text{P} + \text{M} + \text{P}$
- creuset en tantale pour les réactions $\text{Li} + \text{M} + \text{P}$

Dans le cas de ces dernières réactions, pertes de Li par fixation sur les parois de l'ampoule : prévoir un excès de Li par rapport à la stoechiométrie.

Les produits de départ encadrés sont ceux qui ont servi à la préparation du ternaire pur.

Tous ces produits sont extrêmement sensibles à l'humidité, avec dégagement de PH_3 . Leur manipulation ne peut se faire qu'en boîte à gants avec atmosphère inerte et sèche.

La préparation de LiMnP et LiZnP est analogue à celle de LiCdP .

II - Phosphures binaires

1. Méthodes générales de préparation

Diverses méthodes de préparation des phosphures sont décrites dans la littérature :

— Action de P (rouge ou blanc) ou de PH_3 sur le métal (libre, dans un alliage ou dissous en milieu non aqueux) (4), (5), (6), (7), (8).

— Action de P, PH_3 ou d'un autre composé phosphoré (PCl_5 , P_2O_5) sur un composé métallique (hydruure, halogénure, carbure, oxyde, etc.) (9), (10), (11).

— Réduction à haute température des phosphates métalliques par le carbone, l'hydrogène, aluminio ou magnésio-thermie (12), (13).

— Réduction à plus basse température des phosphates par électrolyse en milieu fondu (14), (15).

2. Choix d'une méthode

Parmi ces nombreuses possibilités, le mode opératoire le plus simple pour préparer les binaires consiste à chauffer le métal en contact avec du phosphore rouge (16) (6). C'est donc uniquement cette méthode que nous avons retenue.

Il est nécessaire, lorsqu'un élément possède plusieurs phosphures stables, de respecter au départ les proportions théoriques, et de travailler en enceinte fermée.

La réaction est en général très violente. Elle nécessite par conséquent une élévation progressive de la température et le maintien des

réactifs dans un gradient convenable de température.

Dans le cas particulier des polyphosphures, en plus des précautions précédentes, la réaction doit être menée en plusieurs étapes successives, avec des broyages intermédiaires. Ceci afin d'éviter, chaque fois, la présence d'un gros excès de phosphore dans le volume limité de l'ampoule.

Nous étudierons successivement les phosphures binaires de lithium, béryllium, cadmium et terres rares.

3. Phosphures de lithium

En plus de Li_3P et de LiP , Li_4P_2 , Li_2P_5 , LiP_5 et LiP_7 ont tous été signalés dans les travaux antérieurs.

Cependant, pour la synthèse des phosphures ternaires, nous avons choisi exclusivement Li_3P et LiP comme binaires de départ, le premier à cause de sa réactivité, et le second à cause de sa stabilité thermique.

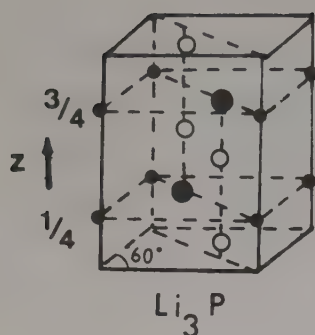
Li_3P

Déjà signalé par BRAUER (17), Li_3P n'a été que récemment préparé à l'état pur (et dosé) par JUZA (18). La synthèse était réalisée à partir des éléments chauffés sous arçon dans un autoclave en acier (creuset en Ta).

Li_3P , produit de départ pour la préparation de tous nos phosphures ternaires, a nécessité une mise au point de sa préparation (19).

Il est préparé par réaction du phosphore rouge sur Li métallique : les quantités théoriques des deux réactifs sont placées dans un creuset en acier inoxydable ou en tantale. Après un premier chauffage progressif jusqu'à 500° , en ampoule scellée, le produit de réaction est broyé et recuit à 600° pendant 24 h.

La figure suivante représente la maille de Li_3P .



$2 \text{ Li}_I \bullet$ en $(\pm 0, 0, 1/4)$
atomes de Li :
 $4 \text{ Li}_{II} \circ$ en $(\pm 1/3, 2/3, z)$ et
 $(\pm 2/3, 1/3, z)$
 avec $z = 0,583$
atomes de P : $\bullet$ 2 P en $(\pm 1/3, 2/3, 1/4)$

Coordinences
 — Chaque Li_I a 3 voisins P à $2,45 \text{ \AA}$
 — Chaque Li_{II} a 3 voisins P à $2,53 \text{ \AA}$
 — Chaque P est entouré de 3 Li_I et $(2+6) \text{ Li}_{II}$.

Produit	Réseau	Paramètres en Å	Couleur	Densité	Remarques
Li_3P	Hexagonal type Na_3As $\text{P6}_3/\text{mmc}$ $Z=2$ (17)	$a = 4,25_2$ $c = 7,57_9$	rouge foncé	1,44	. Dosage Li: 40,6% (théor. 40,2 %) P : 59,5 % (théor. 59,8 %)
	Hexagonal type anti- LaF_3 $\text{P}\bar{3}\text{c}1$ (20)	$c/a = 1,782$			. Pdt très sensible à l'humidité

LiP

Par action du lithium métal sur du phosphore blanc fondu, MAAK et RABENEAU (21) ont pu préparer LiP. L'excès de phosphore est ensuite éliminé par distillation prolongée sous vide à 280°C . Ils ont pu également préparer LiP par :

- action des vapeurs de phosphore sur du lithium à une température $\theta < 400^\circ$
- réaction à 500° de LiH et de phosphore rouge.

R. JUZA et K. LANGER (22) l'ont obtenu de la manière suivante : un mélange de $\text{Li}_3\text{P} + \text{P}$ dans une nacelle d'alumine est scellé sous argon dans une ampoule de quartz, et chauffé à 600° pendant 10 h puis porté à 1000° pendant 3 h.

Nous avons préparé LiP par action des vapeurs de phosphore, en ampoule scellée, sur Li_3P . La température initiale de l'ordre de 500° , est portée progressivement à 900° pour Li_3P et environ 600° pour le phosphore.

Grâce à ce mode opératoire nous avons pu obtenir des monocristaux de LiP. Ainsi, la maille et le groupe d'espace, proposés par isotypie avec LiAs (14) ont pu être confirmés par une étude sur monocristal.

Réseau	Paramètres	Densité	Couleur
Monoclinique type LiAs LiP $\text{P2}_1/\text{c}$ $Z = 8$	$a = 5,55 \text{ \AA}$ $b = 4,98 \text{ \AA}$ $c = 10,19 \text{ \AA}$ $\beta = 117^\circ$	$d = 1,44$	Noir à reflets métalliques. Très sensible à l'humidité

Autres phosphures de lithium

Les caractéristiques des autres phosphures de lithium sont indiquées dans le tableau suivant.

- Li_4P_2 n'a jamais pu être isolé à l'état solide.
- Li_2P_5 , d'existence jusqu'ici mal définie, a été préparé par phosphuration de Li_3P ou de LiP. Son cliché de rayons X le rapproche des pentafluorures ternaires d'actinides (LiUF_5) (cf. Annexe).
- LiP_5 et LiP_7 sont des polyphosphures comportant selon SCHNERING (26) des groupements P_5^- et P_7^- .

Composé	Structure	Densité	Couleur	Ref.	Remarques
Li_4P_2	?	?	Solution dans NH_3 liquide jaune	(8) (23) (24)	Préparé par action de P blanc sur Li dissous dans NH_3 liquide
Li_2P_5	?	?	jaune	(9) (25) (26)	Phase remarquée au cours de préparation des polyphosphures cf. Annexe
LiP_5	$\text{C}_{2\text{N}}^9 \text{Pbn } 2_1^0$ $a = 6,58 \text{ \AA}$ $b = 10,44 \text{ \AA}$ $c = 6,54 \text{ \AA}$ $Z = 4$	-	noir	(26)	Préparés à partir des éléments avec addition d'une petite quantité de S
LiP_7	$\text{I}_{41/\text{acd}}$ $a = 13,42 \text{ \AA}$ $c = 14,65 \text{ \AA}$ $Z = 16$	-	rouge	(26)	

4. Phosphures de béryllium et de magnésium

Préparation de Be_3P_2 et Mg_3P_2

STACKELBERG (27) a préparé Be_3P_2 par passage d'hydronène chargé de vapeur de phosphore sur du béryllium à 700° . Nos essais de synthèse de Be_3P_2 à partir des éléments en ampoule scellée soumise à un gradient de température se sont révélés infructueux du fait de la violence extrême de la réaction. Celle-ci est donc réalisée soit par traitement du mélange phosphore - béryllium (éventuellement pastillé) avec élévation graduelle de la température jusqu'à 700° , soit par action progressive de la vapeur de phosphore sur du béryllium porté à 700° . Ces opérations doivent être répétées après broyage intermédiaire. Toutefois, le dernier mode opératoire donne un produit plus homogène et conduit parfois à la formation de monocristaux de Be_3P_2 à la surface de la nacelle, alors que le premier

donne dans certains cas un produit contaminé par une phase phosphurée du béryllium.

Be_3P_2 est un produit ocre-brun, très sensible à l'humidité, avec dégagement de PH_3 . Sa manipulation ne peut se faire qu'en boîte à gants à atmosphère inerte et sèche.

Be_3P_2	Cubique type Mg_3P_2 Ia3 $Z = 16$ (27) 	$a = 10,17 \text{ \AA}$	jaune brun	$d = 2,25$	Be : 29,5 % (théor. 30,3) P : 69,9 % (théor. 69,7)
	Quadratique $\text{I4}_1/\text{acd}$ (présente étude)	$a = 10,22 \text{ \AA}$ $c = 20,39 \text{ \AA}$ $c/a = 1,995$			

Mg_3P_2 (27) est préparé de la même manière et dans les mêmes conditions que Be_3P_2 . C'est une poudre jaune, également sensible à l'humidité.

Mg_3P_2	Cubique Ia3 $Z = 16$ Type anti-bixbyite (antifluorine lacunaire ordonnée)	$a = 12,01 \text{ \AA}$	jaune moutarde	$d = 2,06$
-------------------------	--	-------------------------	-------------------	------------

BeP_2 et MgP_4

BeP_2 et MgP_4 (28) sont préparés en ampoule scellée de quartz par action du phosphore vapeur sur Be_3P_2 et Mg_3P_2 . Après une montée progressive de la température, les deux réactifs sont maintenus dans un gradient $600 - 900^\circ$ pour BeP_2 et $500 - 650^\circ$ pour MgP_4 , le phosphore étant au point froid.

La réaction peut être menée en plusieurs étapes successives avec broyages intermédiaires. Dans ce cas, les quantités de phosphore ajoutées sont entièrement absorbées, et l'analyse radiocristallographique indique la présence, à côté de Be_3P_2 et Mg_3P_2 , d'une nouvelle phase.

La phosphuration de Be_3P_2 et Mg_3P_2 est totale lorsque, après réaction, du phosphore en excès reste encore dans l'ampoule. Les rayons X indiquent alors la présence de la phase nouvelle seule.

BeP_2 et MgP_4 apparaissent sous la loupe binoculaire comme des poudres noires bien cristallisées, avec des reflets métalliques pour MgP_4 . Ces poudres sont insensibles à l'humidité, et résistent aux attaques à froid par les acides dilués. Tandis que MgP_4 se dissocie dès 600°C sous vide pour redonner $\text{Mg}_3\text{P}_2 + \text{P}$, BeP_2 est thermiquement stable jusqu'à 1000°C .

5. Phosphures de cadmium.

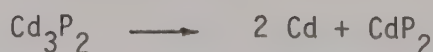
Cd_3P_2

Cd_3P_2 a été également préparé à partir des éléments en quantités théoriques chauffés en ampoule scellée. Les deux éléments doivent être séparés car la réaction est très vive. Elle doit avoir lieu en phase gazeuse dans un gradient de température de $600 - 400^\circ\text{C}$ (29).

La préparation de Cd_3P_2 à partir des éléments, en plus de sa violence, présente des difficultés particulières :

- Cd_3P_2 forme une couche protectrice sur Cd et empêche la réaction de se poursuivre (30), (31), (32).

- Afin d'accélérer l'élimination de cette couche protectrice, la température doit être montée progressivement mais elle doit rester inférieure à 700° . Au-delà de cette température, en effet, Cd_3P_2 se décompose :



Le produit de la réaction est broyé et purifié par plusieurs sublimations sous vide à 650° . On obtient ainsi en plus des monocristaux de forme allongée une masse gris - métallique brillante, homogène, de Cd_3P_2 , dont la composition est contrôlée.

Produit	Réseau	Paramètres	Couleur	Densité	Dosage
Cd_3P_2	Quadratique P4/nmc (D_{4h}^{15}) (30, 31) Z = 8	a = 8,76 c = 12,304 c/a = 1,404	gris à reflets métalliques	5,60	Cd:84,5 % (théor.84,48) P:15,4 (théor.15,52)

Zn_3P_2 (29), (32), (33) est préparé de la même manière dans les mêmes conditions. Il est isotype de Cd_3P_2 avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 8,097 \text{ \AA} \\ c &= 11,45 \text{ \AA} \end{aligned}$$

6. Phosphures des terres rares : Ce et Pr

Comme dans les cas précédents, la violence de la réaction du phosphore sur les métaux des terres rares exige une montée progressive et soigneusement contrôlée de la température et le maintien des réactifs dans un gradient de température convenable.

Toutefois, la température finale du métal doit être suffisamment élevée, car celui-ci se recouvre d'une couche de phosphures protectrice (34).

En ce qui concerne le cérium et le praséodyme, la température choisie est de 900°C (θ du phosphore = 600°C), maintenue pendant 8 h et suivie de broyages et de recuits d'homogénéisation au-delà de 1000°. Ces recuits sont absolument indispensables car la réaction du phosphore a tendance à donner des polyphosphures à côté du métal qui n'a pas réagi (35).

Produit	Réseau	Paramètres	Couleur	Références
CeP	Cubique type NaCl Fm3m Z = 8	a = 5,91 ₃ Å	noir	(36) (37)
PrP	Cubique type NaCl Fm3m Z = 8	a = 5,86 ₀ Å	noir	(36) (38)

1ère PARTIE

PHOSPHURES A STRUCTURE ANTIFLUORINE
OU — DERIVEE —

CHAPITRE II

PHOSPHURES A STRUCTURE ANTIFLUORINE

Introduction

- I - Structure antifluorine
- II - Répartition statistique des cations :
 Li_5SnP_3
- III - Répartition ordonnée des cations :
 LiCdP
- IV - Discussion des résultats

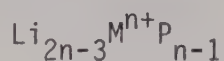
CHAPITRE II

PHOSPHURES A STRUCTURE ANTIFLUORINE

Introduction

La plupart des phosphures ternaires de formule globale $(\text{Li}, \text{M})_2\text{P}$ cristallisent dans un système de type antifluorine, c'est-à-dire celui de Li_2O , ou dans une de ses surstructures (4), (39), (40).

L'ion P^{3-} dans ces composés se trouve à la place de l'oxygène de Li_2O . La différence de charge qui apparaît est compensée par la présence dans le réseau cationique d'ions M^{n+} portant une charge supérieure à celle de Li^+ , de telle sorte que la formule générale de ces produits s'écrit :



Le tableau suivant résume les composés de cette série étudiés jusqu'ici avec quelques unes de leurs caractéristiques. La plupart de ces produits, ainsi que les nitrures et arséniures correspondants, ont été étudiés par JUZA et coll.

Composé	Paramètre en Å	Répartition	Couleur	Ref.
LiMaP	6,02	Statistique Z=4	brun	(41)
LiZnP	5,78	Ordonné	brun	(41)
Li ₃ AlP ₂	11,47 - 11,61 11,73	Ordonné Z = 32/2	rouge-brun	(42)
Li ₃ GaP ₂	11,87	Ordonné	brun	(42)
Li ₅ SiP ₃	5,84 ₂	Statistique	brun	(43)
Li ₅ GeP ₃	5,88	"	"	(43)
Li ₅ TiP ₃	5,97	"	noir	(43)
Li ₇ VP ₄	5,97 ₅	Statistique	gris-noir	(44)
Li ₉ CrP ₅	6,01 extrapolé	Statistique	noir (solution solide avec Li ₂ S)	(45)

I - Structure antifluorine

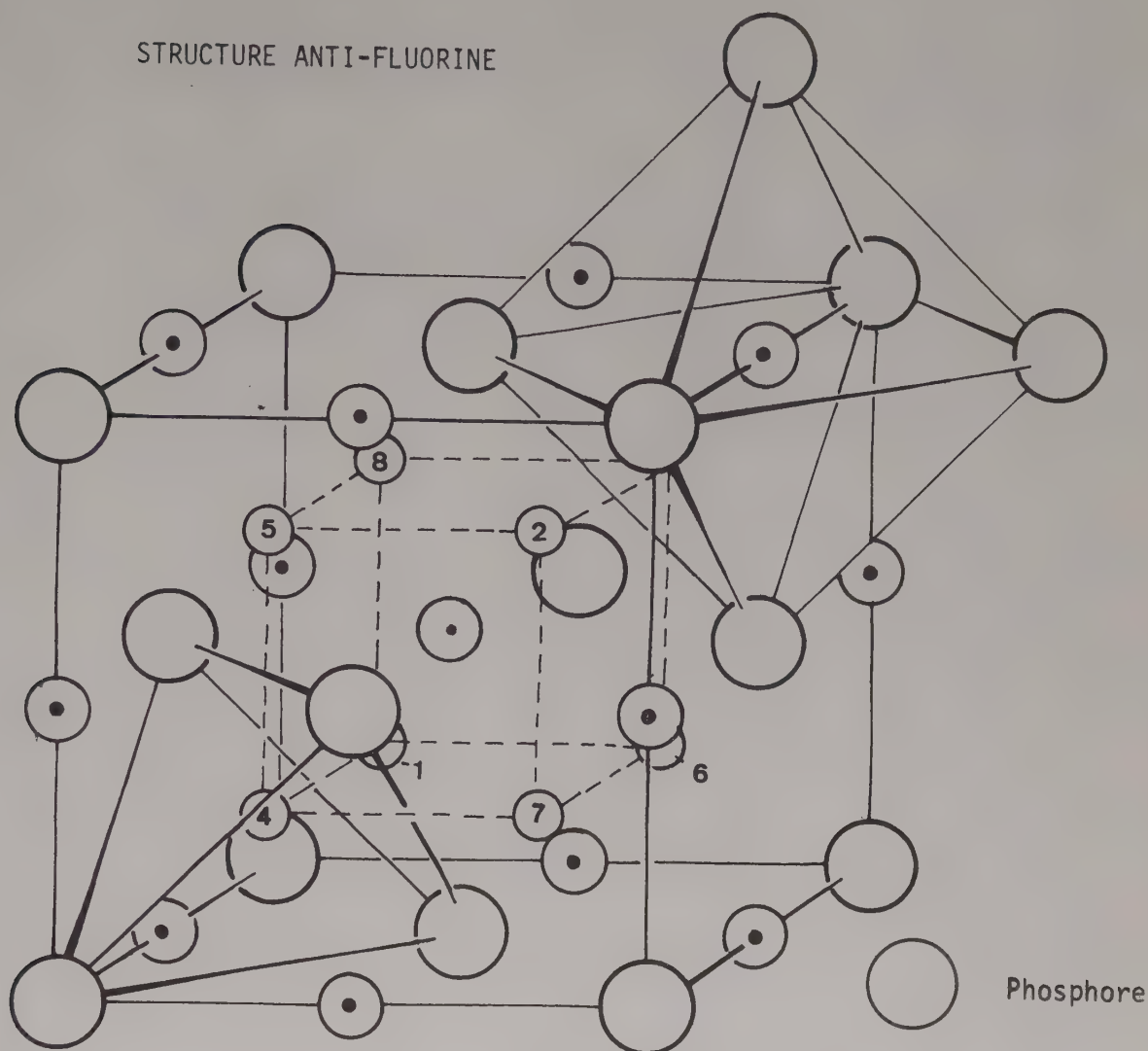
La structure antifluorine consiste en un empilement CFC d'anions où seuls les sites tétraédriques sont occupés par des cations.

La maille représentative de ce système (figure) met en évidence l'arrangement cubique à faces centrées des atomes de P. De plus, elle montre l'existence de deux sites cationiques de coordinations différentes : sites tétraédriques et sites octaédriques.

Dans le cas des phosphures ternaires à structure antifluorine, les cations se répartissent uniquement dans les sites tétraédriques, numérotés de 1 à 8, les sites octaédriques restant libres.

Ainsi, pour le composé (Li, M)₂P nous aurons la répartition atomique suivante dans le groupe d'espace Fm3m :

- 4 atomes de P en 4 a : $(0, 0, 0)$, $(1/2, 1/2, 0)$
- 8 atomes de (Li ou M) en 8 c : $\pm (1/4, 1/4, 1/4)$, $\pm (1/4, 3/4, 3/4)$



①...⑧ Sites tétraédriques

● Sites octaédriques

Coordinences

- Chaque P est au centre de 8 cations situés au sommet d'un cube et chaque cation s'entoure d'un tétraèdre régulier de P.
 - Ainsi, chaque P a 8 cations voisins à $0,433 a$ et 12 voisins P à $0,707 a$ (a : paramètre)
 - Chaque cation a 4 voisins P à $0,433 a$ et 6 cations à $0,5 a$ en octaèdre.

II - Répartition statistique des cations : Li_5SnP_3

Le type antifuorine parfait est réalisé lorsque les cations métalliques occupent statistiquement les sites tétraédriques, c'est le cas dans Li_5SnP_3 (46).

h k l	d_{mes}° (Å)	d_{calc}° (Å)	I_{mes}	I_{calc}
1 1 1	3,45	3,446	42	45,5
2 0 0	2,99	2,985	7	7,6
2 2 0	2,113	2,111	100	100
3 1 1	1,810	1,808	20	17,5
2 2 2	1,720	1,722	-	2
4 0 0	1,492	1,492	20	16
3 3 1	1,368	1,369	7	7,8
4 2 0	1,337	1,335	-	3
4 2 2	1,220	1,220	38	40
511 / 333	1,149	1,149	7	8
4 4 0	1,055	1,056	22	19
5 3 1	1,009	1,009	14	12,5
600 / 442	0,995	0,9950	-	2,6

Diagramme de poudre de Li_5SnP_3

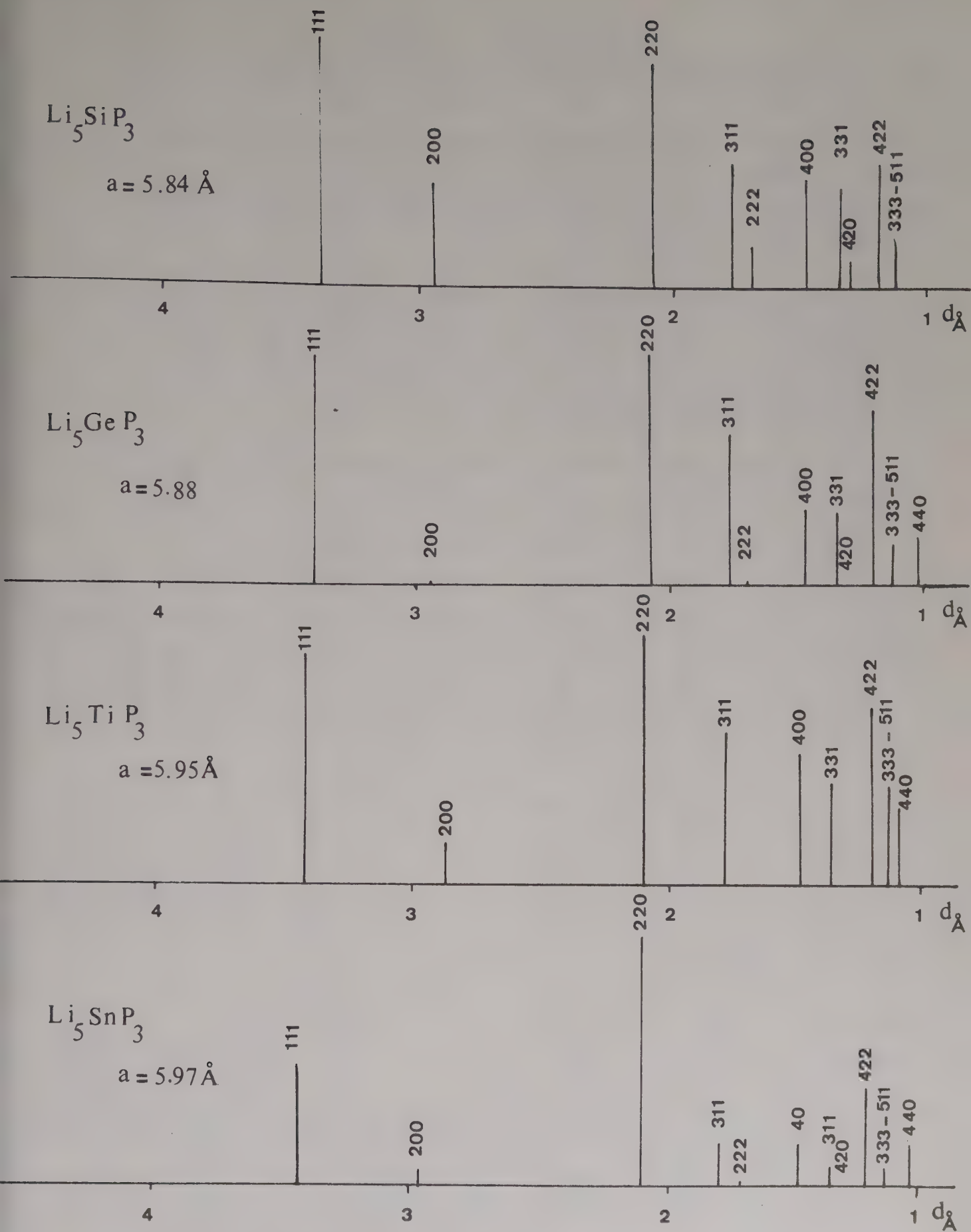
Le diagramme de rayons X de Li_5SnP_3 est analogue à celui des composés ternaires isotypes avec Si, Ge et Ti (figure). Ses raies s'indexent dans un système cubique antifuorine de paramètre :

$$a = 5,97_3^{\circ} \text{ \AA}$$

La densité mesurée, $d = 2,57$, correspond à $\frac{4}{3}$ (Li_5SnP_3) par maille, soit :

$$\text{Li}_{6,67}\text{Sn}_{1,33}\text{P}_4$$

densité calculée : $d = 2,55_8$.



Le cas de $\text{Li}_5\text{Mn}^{\text{IV}}\text{P}_3$ (47) est à mettre à part car il cristallise dans un système pseudo-cubique ($a = 5,95 \text{ Å}$) et n'appartient donc pas à cette série.

III - Répartition ordonnée des cations métalliques LiCdP

La structure de LiCdP (48) est cubique antifuorine avec un paramètre $a = 6,08_7 \text{ \AA}$.

La densité mesurée est de 4,48. La valeur calculée — 4,42 — correspond à 4 motifs formulaires par maille.

Parmi les homologues LiMP, les travaux antérieurs (4) (41) ont montré que l'arrangement des cations sur les sites tétraédriques est désordonné dans le cas de LiMgP, les rayons ioniques de Li^+ et Mg^{2+} étant pratiquement identiques. Mais dans le cas de LiZnP, cette distribution est ordonnée selon le type AgMgAs (39) (C1_b).

C'est cette dernière répartition qui est observée dans le composé LiCdP.

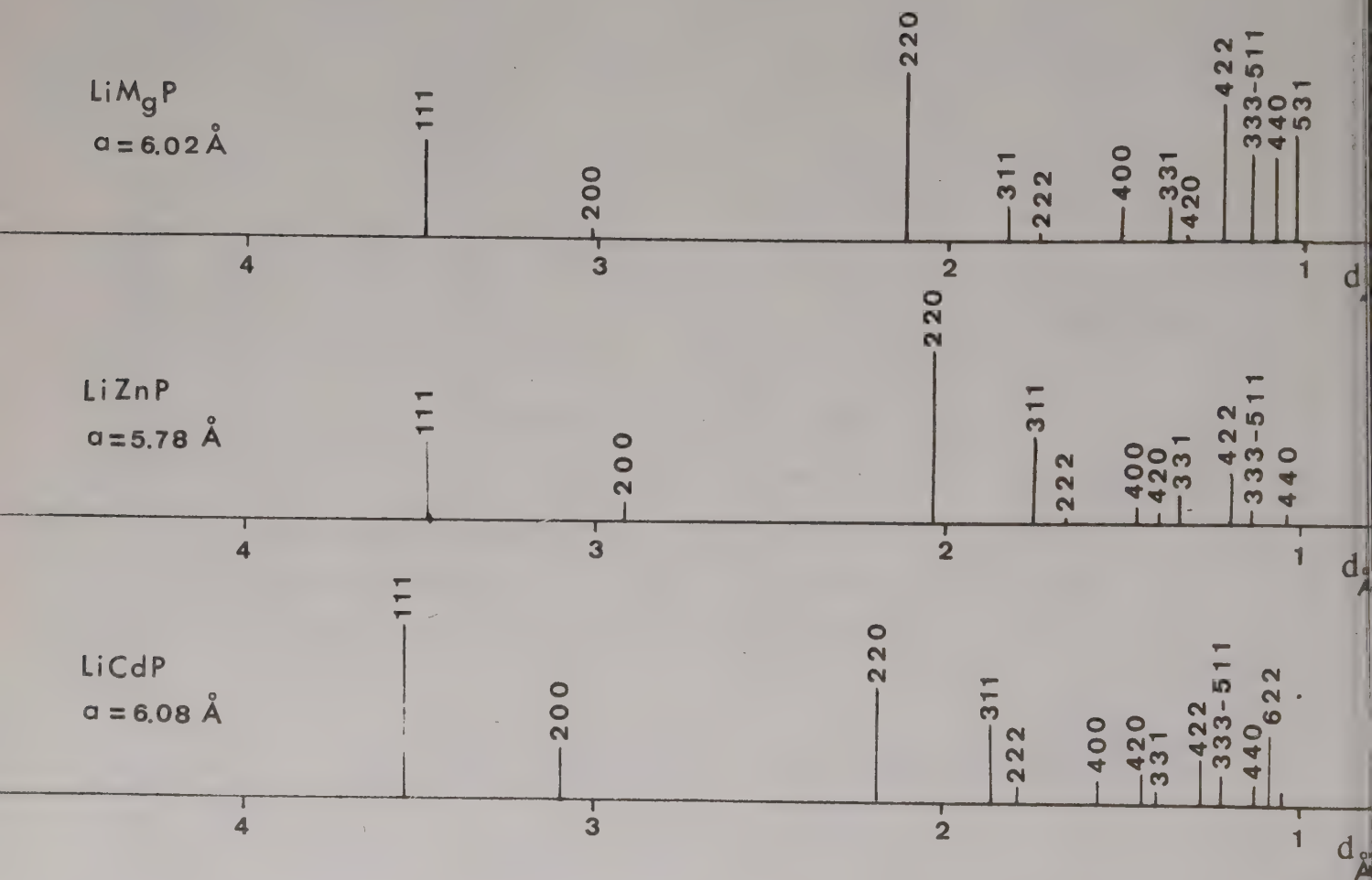
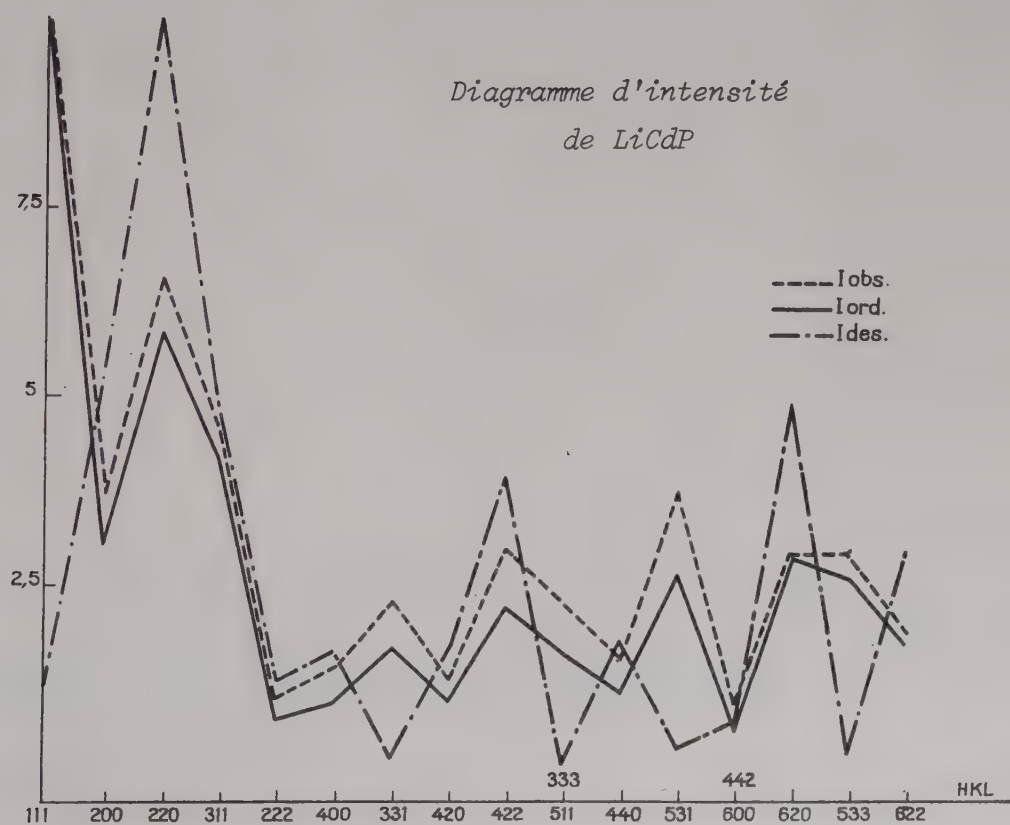


Diagramme de poudre de LiCdP

h k l	d _{obs}	d _{calc}	I _{obs}	I _{calc}	
				ord.	désord.
1 1 1	3,51	3,514	10	10	1,2
2 0 0	3,043	3,043	3,7	3,1	5,2
2 2 0	2,152	2,152	6,6	5,9	10
3 1 1	1,832	1,835	4,6	4,1	4,7
2 2 2	1,756	1,757	1,0	0,8	1,2
4 0 0	1,523	1,522	1,4	1,0	1,6
3 3 1	1,397	1,396	2,3	1,7	0,2
4 2 0	1,361	1,361	1,25	0,95	1,6
4 2 2	1,242	1,242	3,0	2,3	3,9
3 3 3 } 5 1 1 }	1,170	1,171	2,25	1,6	0,1
4 4 0	1,076	1,076	1,5	1,1	1,7
5 3 1	1,028	1,028	3,7	2,6	0,3
6 0 0 } 4 4 2 }	1,014	1,014	0,9	0,6	0,7
6 2 0	0,962	0,9624	2,9	2,8	4,8
4 3 3	0,928	0,9283	2,9	2,6	0,2
6 2 2	0,918	0,9176	1,8	1,7	2,9



Le cadmium occupe les positions 1, 3, 5, 7 de la maille anti-fluorine (figure) et le lithium les positions 2, 4, 6 et 8.

Le cadmium et le phosphore forment donc un empilement de type blende dont les lacunes tétraédriques sont occupées par le lithium. Le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$ avec les positions atomiques suivantes :

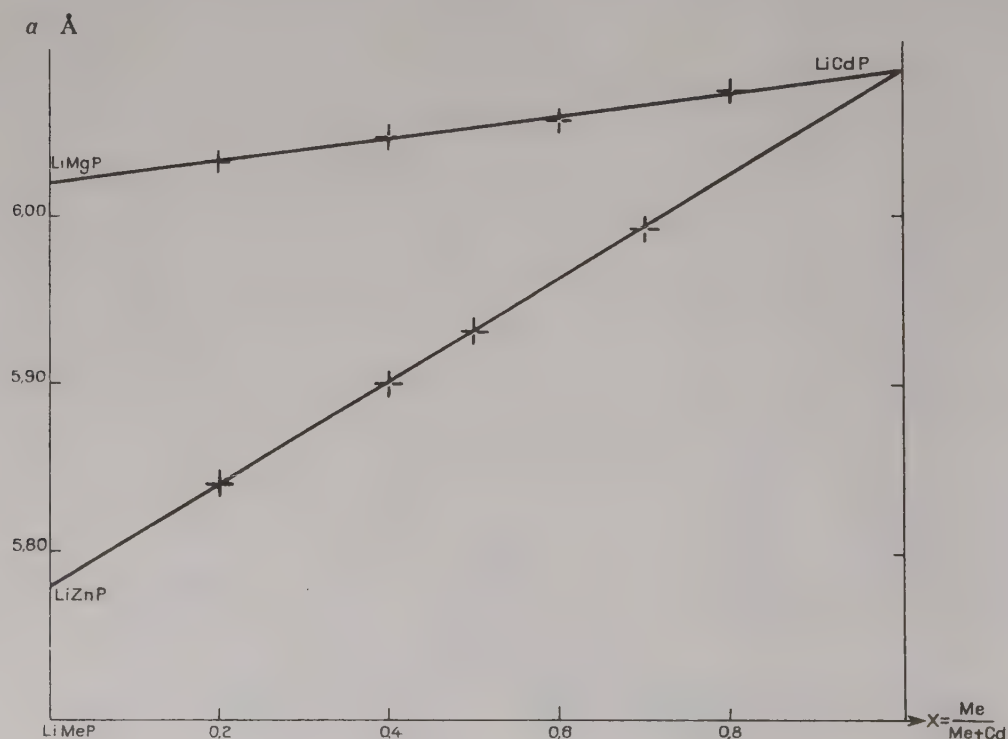
P en 4a Cd en 4c Li en 4d ($F\bar{4}3m$, n° 216 des T.I.)

Le calcul d'intensité de diffraction des rayons X dans les deux cas de répartition montre bien que Li^+ et Cd^{2+} occupent respectivement les positions de Ag^+ et Mg^{2+} dans le réseau de $AgMgAs$.

L'accord sur les intensités se traduit par les facteurs de reliabilité R suivants :

Arrangement ordonné	:	R = 13 %	$R = \frac{\sum K I_o - I_c }{\sum K I_o}$
Arrangement statistique	:	R = 59 %	

$LiCdP$ forme des solutions solides, en toutes proportions, avec ses 2 isotypes $LiMgP$ et $LiZnP$. La variation du paramètre est linéaire (48) (figure ci-dessous).



IV - Discussion des résultats

1. Structure antifluorine

Il n'est pas surprenant de constater que les différents phosphures ternaires de lithium décrits ci-dessus possèdent la structure antifluorine.

En effet, la valeur des rapports $\rho = \frac{\bar{r}_c}{r_p}$ ($\bar{r}_c$: rayons cationique moyen ; r_p : rayon ionique de P^{3-}), dans tous les cas comprise entre 0,225 et 0,414, est favorable à une coordinence tétraédrique des cations. D'autre part, l'anion P^{3-} est suffisamment volumineux pour permettre la coordination de 12 cations. Mais, en raison de la formule de ces composés : $(Li,M)_2P$, c'est-à-dire contenant 2 cations pour un anion, le degré de coordination est alors nécessairement de 8 pour ces derniers.

Ceci impose alors la seule structure simple pour laquelle les coordinences cationiques et anioniques sont respectivement 4 et 8, à savoir l'antifluorine.

$\rho = \bar{r}_c / r_p$			
LiMgP	0,296	Li ₅ SnP ₃	0,270
LiZnP	0,318	Li ₅ GeP ₃	0,279
LiCdP	0,371	Li ₅ SnP ₃	0,293

Par ailleurs, dans cette structure commune aux oxydes et chalcogénures alcalins, le rapport inverse $1/\rho = r_p/\bar{r}_c$ est couramment supérieur à l'unité (49).

2. Relations structurales entre binaires et ternaires

Nous avons vu que les phosphures antifluorine étaient préparés par réaction, avec Li_3P , des binaires correspondants.

• Cf. Annexe

Si, dans le cas des métaux divalents (Mg, Zn, Cd), la structure des phosphures binaires est déjà apparentée à l'antifluorine, on peut, dans tous les cas, relier la structure antifluorine du ternaire à celle d'une variété cubique hypothétique de Li_3P .

En effet, il est à noter que les binaires Mg_3P_2 , Zn_3P_2 et Cd_3P_2 qui ont conduit à la formation de ternaires antifluorine LiMP , possèdent eux-mêmes des structures géométriquement apparentées à celle-ci. Il s'agit, en effet, de structure antifluorine où 1/4 des sites tétraédriques est inoccupé (49), (50), (27). L'ordre dans les lacunes, suivi d'un léger réajustement des positions atomiques, conduit à la structure anti-bixbyite $-(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3-$ de Mg_3P_2 (Ia3, $a = 12,01 \text{ \AA}$), celle de Zn_3P_2 et Cd_3P_2 (type D 5₉) (P 4/n mc, Zn_3P_2 ($a = 8,09 \text{ \AA}$; $c = 11,45 \text{ \AA}$), Cd_3P_2 ($a = 8,76 \text{ \AA}$; $c = 12,30 \text{ \AA}$)).

D'autre part, on peut aussi envisager une variété cubique hypothétique de Li_3P — qui serait de type $\text{Li}_3\text{Bi}(\text{DO}_3)(\text{Fm}3\text{m})$ $a = 6,722 \text{ \AA}$ — dont il est possible d'extrapoler le paramètre à partir de la série des formes cubiques Li_3X ($\text{X} = \text{Bi}, \text{Sb}, \text{"As"}, \text{"N"})$ où le paramètre varie linéairement (4) (3).

Pourtant, Li_3P cristallise dans le système hexagonal (type Li_3As , DO_{18}) et non dans le système cubique (type Li_3Bi). Il est donc intéressant de constater ici que la substitution d'une partie du lithium par Sn^{4+} ou Cd^{2+} stabilise la forme cubique (avec Sn^{4+} , dans Li_5SnP_3 , il suffit de remplacer 4/9 du lithium).

Il faut noter aussi, qu'en moyenne, les distances atomiques dans Li_5SnP_3 et LiCdP sont inférieures à ce qu'elles auraient été dans la variété cubique (hypothétique) de Li_3P . De plus, la distance cation - cation, dans Li_5SnP_3 et LiCdP , est notablement supérieure à ce qu'elle est dans Li_3P hexagonal.

Ce qui montre pourquoi l'étain ne peut entrer dans ce réseau hexagonal : la répulsion entre proches voisins, faible avec Li^+ , serait trop forte avec des cations aussi chargés.

3. Arrangement désordonné dans Li_5SnP_3

Avec l'étain, on pouvait s'attendre à une répartition ordonnée des

cations qui est souvent observée avec le couple $\text{Sn}^{4+} - \text{Li}^+$, par exemple dans Li_2SnO_3 (51). Mais la maille de ce dernier est en fait $\text{Li}_{6,67}\text{Sn}_{1,33}\text{P}_4$, ce qui n'est pas compatible avec un arrangement ordonné simple sur les sites tétraédriques, à moins de considérer une maille avec un paramètre au minimum triple de celui observé.

Par ailleurs, comme il fallait s'y attendre dans ce cas, il existe des distorsions locales autour de Sn^{4+} qui accroissent la stabilité de l'édifice.

Ces distorsions locales ne sont pas détectées car la distribution des cations Sn^{4+} étant statistique, ces distorsions sont aperiodiques.

Mais l'étude de J.P. MOTTE et N.N. GREENWOOD par spectrométrie Mössbauer, en fournissant des indications sur la symétrie de l'environnement des cations stanniques, confirme l'existence de dissymétries de cet environnement, c'est-à-dire d'un ordre à courte distance (52).

En effet, la valeur observée de l'effet quadrupolaire est de 0,71 mm/sec.

L'étain étant statistiquement réparti sur les sites tétraédriques, un calcul simple montre que chaque atome d'étain a 2 atomes d'étain seconds-voisins. La probabilité d'avoir un étain premier-voisin étant par ailleurs faible (1/6).

La structure présente donc des chaînes continues Sn-P-Sn-P-Sn se prolongeant de façon aléatoire, et l'effet quadrupolaire traduit principalement la dissymétrie de l'environnement des atomes d'étain au niveau des cations seconds-voisins (voir spectre Mössbauer page 72).

4. Arrangement ordonné dans LiCdP

Avec le cadmium, la répartition ordonnée dans LiCdP est bien normale, si l'on considère que la différence de charge entre Li^+ et Cd^{2+} se conjugue avec celle, notable, des rayons ioniques (d'ailleurs LiZnP est déjà ordonné).

On peut noter dans ce cas que le gain de compacité amené par la

surstructure est tel que le paramètre est presque celui de LiMgP (voir tab. p. 16). Ceci montre également que le sous-réseau du phosphore est assez malléable, bien que la taille des ions phosphures impose grosso-modo celle de la maille. Dans LiZnP, par exemple, le volume est sensiblement inférieur à celui d'un empilement CFC d'ions P^{3-} (cf. Annexe). Et l'on sait, de plus, que les ions Zn^{2+} et Cd^{2+} dont la configuration électronique est à 18 électrons, sont parmi les plus déformables.

D'ailleurs, les distances métal - phosphore dans ces composés isotypes sont :

Mg-P : 2,61 Å	Si-P : 2,53 Å	V^V -P : 2,59 Å
Zn-P : 2,51 Å	Ge-P : 2,55 Å	Cr^{VI} -P : 2,60 Å
Cd-P : 2,64 Å	Sn-P : 2,59 Å	

Il est impossible de trouver un système de rayons ioniques de cations compatible avec une valeur unique du rayon ionique de P^{3-} . Ce qui dénote la déformabilité de cet anion, c'est-à-dire sa polarisabilité et son aptitude à former des liaisons covalentes. Il faut dire aussi qu'il s'agit, dans ce tableau, de distances calculées en ne tenant pas compte des distorsions locales d'autant plus fortes que le cation est plus polarisant.

5. Modèle covalent pour la liaison métal-phosphore

Nous avons considéré ces composés comme nettement ioniques du fait de leurs compositions électrovalentes, de leurs propriétés physiques et chimiques, et également parce qu'ils cristallisent dans la structure antifuorine — typiquement ionique — où les contacts principaux se font entre atomes de signes opposés et de telle sorte que chaque atome soit entouré du plus grand nombre d'atomes de signes opposés.

Cependant, KREBS (53) (54) considère que les orbitales de liaison dans CaF_2 sont réalisées par hybridation sp^3 pour les atomes de fluor, ce qui signifie que cette structure est formée de groupements $(FCa)^+$ disposés selon un réseau de type blende et où les charges sont compensées par les ions F^- occupant les sites tétraédriques de ce réseau, avec une résonance telle que :

$$(FCa)^+ F^- \longleftrightarrow F^-(CaF)^+$$

De même, PARTHE (55) cite LiZnAs (isotype de LiCdP) comme exemple de structure avec des cations tétracoordinés assumant un mécanisme de liaisons covalente et ionique à la fois. Il énonce sous forme de "règle des électrons de valence" les conditions de formation d'une "structure tétraédrique".

"Le nombre des électrons de valence fournis par tous les atomes doit donner exactement une moyenne de 4 électrons pour tous les atomes sur les sites tétraédriques".

C'est le cas dans LiCdP et Li_5SnP_3 .

De plus, pour LiCdP , où Cd et P occupent les sites de Zn et S de la blende, on peut dire (selon ce mécanisme), qu'après avoir reçu un électron de chaque phosphore, chaque atome de cadmium a besoin de 1 électron pour former des orbitales hybrides sp^3 . Cet électron est fourni par les atomes de Li qui occupent les sites tétraédriques libres de la blende.

Enfin, dans le cas de Li_5SnP_3 , le spectre Mössbauer (figure p.72) montre un déplacement isomérique de + 1,56 mm/s. Il correspond à Sn IV et peut être comparé à celui de l'étain dans SnI_4 (+ 1.55 mm/s) cristal moléculaire dans lequel les atomes d'étain et d'iode sont liés de façon covalente avec l'étain au centre et l'iode aux sommets d'un tétraèdre. L'effet Mössbauer indique donc de fortes liaisons covalentes entre l'étain et les phosphores voisins.

— . . . —

En conclusion, les points suivants méritent d'être soulignés :

- a) La structure antifluorine dans le cas des phosphures ternaires de lithium est, en réalité, toujours ordonnée, que ce soit à l'échelle de la maille comme dans LiCdP ou à courte distance comme dans Li_5SnP_3 .
- b) Cette structure est compatible avec l'existence de liaisons covalentes comme le montre le modèle de PARTHE dans le cas de LiCdP et comme le confirme la spectrométrie Mössbauer dans le cas de Li_5SnP_3 .
Remarquons que ce résultat concerne exclusivement la liaison métal - phosphore. La liaison lithium - phosphore reste probablement ionique,

ce qui explique pourquoi les propriétés d'ensemble du composé restent celles des cristaux ioniques, surtout dans les cas où c'est le nombre d'atomes de lithium par maille qui prédomine. Qualitativement, on observe, par exemple, une sensibilité à l'humidité et une dissociabilité thermique, nettement plus élevées pour Li_5SnP_3 que pour LiCdP .

c) Enfin, signalons que dans nos conditions habituelles de préparation, le mercure et le plomb ne réagissent pas pour donner les phosphures ternaires attendus : LiHgP et Li_5PbP_3 , les binaires Hg-P et Pb-P étant, par ailleurs, à ce jour, inconnus.

CHAPITRE III

DEFORMATION QUADRATIQUE DE L'ANTIFLUORINE

STRUCTURE DE Be_3P_2 ET LiBeP

STRUCTURE DE Be_3P_2

- I - Données des rayons X : étude sur poudre
- II - Paramètres et groupe d'espace
- III - Détermination de la structure
- IV - Discussion

STRUCTURE DE LiBeP

- I - Etude aux rayons X
- II - Etude aux neutrons
- III - Description de la structure
- IV - Discussion

CHAPITRE III

DEFORMATION QUADRATIQUE DE L'ANTIFLUORINE

STRUCTURE DE Be_3P_2 ET LiBeP

. . .

Nous avons vu que les phosphures ternaires de formule LiMP dont les binaires ont une structure apparentée à l'antifluorine cristallisent dans ce même système.

Be_3P_2 a été décrit par STACKELBERG et PAULUS (27) comme isotype de Mg_3P_2 . Il cristallise donc dans le système cubique type bixbyite - $(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{O}_3$ - (49) avec un paramètre $a = 10.15 \text{ \AA}$.

Dans ces conditions, à partir de ce binaire de départ la formation éventuelle d'un ternaire de structure antifluorine - LiBeP - est concevable.

Mais, en fait, les diagrammes de poudre révèlent que LiBeP (56) n'a pas la structure antifluorine des composés analogues LiMP . Sa structure est également différente des nitrures ternaires du lithium et d'un alcalino-terreux, et en particulier LiBeN (3).

Nous avons pu, toutefois, étudier la structure de LiBeP en examinant comment elle se rattache à l'antifluorine, c'est-à-dire en la faisant dériver de celle de Be_3P_2 .

En fait, la structure de Be_3P_2 , proposée par STACKELBERG et PAULUS, est obtenue par isotypie avec Mg_3P_2 du fait de l'analogie des diagrammes de poudre de ces 2 phosphures.

Mais, l'indexation du diagramme RX de Be_3P_2 avec un paramètre de $10,15 \text{ \AA}$, comparable à celui de Mg_3P_2 , repose, selon ces 2 auteurs, sur la

présence de la raie (321), d'intensité très faible, sans laquelle le paramètre serait seulement $a = 5,07 \text{ \AA}$.

Nos clichés de rayons X n'ayant jamais révélé cette raie, nous avons été ainsi amenés à reprendre les travaux de STACKELBERG sur la structure de Be_3P_2 .

STRUCTURE DE Be_3P_2

I - Données des rayons X : Etude sur poudre

La diffraction des poudres ne révèle pratiquement qu'une maille quasi-cubique, face centrée, de paramètre $a/2 = 5.1 \text{ \AA}$. De plus, le calcul d'intensité montre un bon accord si l'on répartit 6 atomes de béryllium sur les 8 sites tétraédriques de cette petite maille. Les positions des atomes de phosphore et de béryllium sont alors les suivantes :

4 P en (000)

6 Be répartis sur les sites $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4})$

Cependant, le cliché de poudre (tabl. p.33) fait apparaître d'autres raies, extrêmement faibles, pour lesquelles des temps de pose très longs sont nécessaires. La plus importante parmi ces raies a une intensité relative de 15 par rapport à une raie de référence d'intensité 1000. Ces réflexions contiennent à la fois la contribution des atomes de béryllium et des atomes de phosphore. Leur présence traduit l'existence dans Be_3P_2 d'un empilement atomique de symétrie moins élevée.

En réalité, les rayons X mettent essentiellement en évidence l'empilement des atomes de phosphore, sans pouvoir donner d'information importante sur le sous-réseau cationique car non seulement le facteur de diffusion de Be^{2+} est très petit vis-à-vis de celui de P^{3-} , mais il faut noter également que la contribution du béryllium au facteur de structure se confond avec les

reflexions qui correspondent à celles du phosphore. En effet, la répartition des atomes de béryllium sur les lacunes tétraédriques revient à placer ceux-ci dans une maille pseudo-cubique simple de paramètres moitié de celle du phosphore ($\frac{\vec{a}}{4} \frac{\vec{a}}{4} \frac{\vec{c}}{8}$) ; les réflexions apparaîtront alors nécessairement superposées.

En définitive, il ne faut retenir de la diffraction des poudres que le modèle compact de l'arrangement des atomes de phosphore et la nécessité de compléter l'étude structurale à l'aide d'autres procédés. Parmi les méthodes envisagées, nous avons entrepris une étude sur poudre par diffraction des neutrons et une étude sur monocristal.

II - Détermination des paramètres et du groupe d'espace : étude sur monocristal

La présence d'une macle dans de nombreux cristaux examinés a compliqué la détermination du groupe spatial et des paramètres. En supposant pour Be_3P_2 une maille cubique, cette macle par mériédrie réticulaire se fait autour de la direction (111). L'étude cristallographique n'a pu aboutir qu'après avoir isolé un monocristal de taille convenable.

A la loupe binoculaire, les cristaux de Be_3P_2 , de quelques dixièmes de mm de taille, présentent souvent l'aspect d'une pointe tétraédrique de couleur noir-métallique.

Paramètres et groupe spatial

La détermination des paramètres a été rendue difficile car, sans précautions, les strates observées conduisent à la maille cubique de paramètre $a = 5.1 \text{ \AA}$. Il est donc nécessaire de s'intéresser aux taches ne s'indexant pas dans le système cubique. L'ensemble de ces réflexions intermédiaires observées sur les strates successives du réseau réciproque, aussi bien en montage de Weissenberg que de précession, imposent une symétrie quadratique de la maille avec un mode de réseau **I** et un rapport c/a très sensiblement égal à 2. Ce rapport peut être déterminé plus précisément à l'aide du cliché de poudre où nous avons pu observer, en montage

Debye-Scherrer, un dédoublement caractéristique d'une déformation quadratique pour les grands angles. A l'aide de ces hypothèses, nous avons pu indexer toutes les raies des clichés de rayons X. Le tableau donne la valeur des distances réticulaires calculées et observées ainsi que leurs intensités relatives. L'ensemble de celles-ci est compatible avec une maille quadratique de paramètres

$$\begin{array}{lcl} a = 10.22 \text{ \AA} & & c/a = 1,995 \\ c = 20.39 \text{ \AA} & & \end{array}$$

Avec ces paramètres, la densité mesurée implique 32 unités formulaires par maille

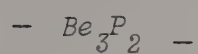
$$\begin{array}{lcl} d_{\text{mes}} & = & 2.23 \\ d_{\text{calc}} & = & 2.25 \end{array}$$

Sans aboutir à un groupe spatial, l'étude sur monocristal conduit donc uniquement à une maille et à un mode de réseau. Or, nous avons vu que les réflexions dues au sous-réseau des atomes de béryllium se confondent avec celles — notables — du phosphore. Il est donc nécessaire de recourir à la diffraction des neutrons pour lesquels les facteurs de diffusion nucléaires du phosphore et du béryllium ont des valeurs comparables (71)

$$\begin{array}{lcl} f_{\text{P}} & = & 0.51 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \\ f_{\text{Be}} & = & 0.774 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \end{array}$$

C'est l'indexation des 2 clichés de poudre, neutrons et rayons X, qui a guidé la recherche d'un groupe d'espace. L'ensemble des raies observées est compatible avec les conditions de réflexion de la classe $\frac{4}{m}$ mm et en particulier avec le groupe spatial I_{41}/a cd, choisi en définitive et dont la validité est prouvée par les calculs d'intensité et l'étude complète de la structure.

Ce groupe d'espace, n° 142 des Tables Internationales de Cristallographie, est centrosymétrique avec 32 positions générales. La classe de symétrie d'orientation correspondante est l'holoédrie du système quadratique.

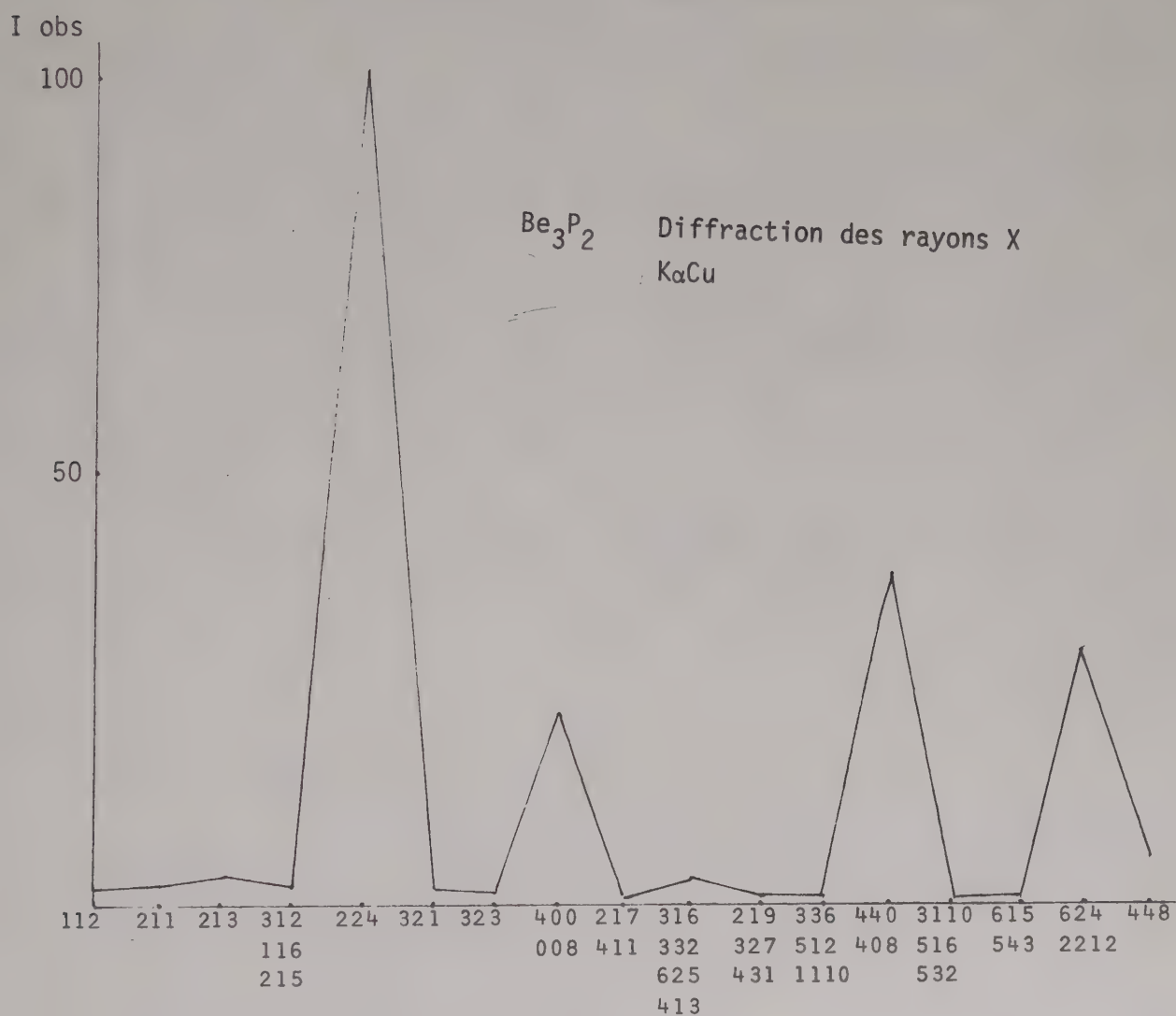


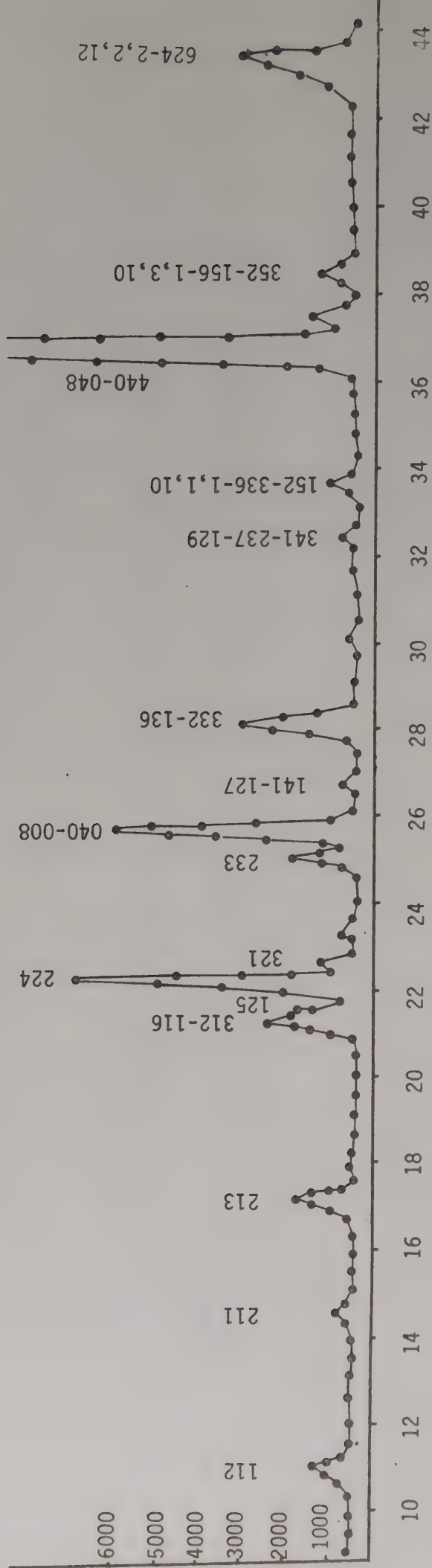
Intensités expérimentales

N°	hkl	d	I ^o observé	
			Neutrons	Rayons X
1	112	5,89	28	9
2	020	5,110	0	-
	004	5,097		
3	022	4,568	0	-
4	121	4,459	13	6
5	123	3,793	47	15
6	220	3,613	0	-
	024	3,609		
7	132	3,080	88	6
	116	3,075		
8	125	3,043		6
9	224	2,948	164	1000
10	026	2,829	-	-
11	231	2,807	8	-
12	134	2,729	0	-
13	233	2,616	41	3
14	040	2,555	146	210
	008	2,548		
15	042	2,478	0	-
16	141	2,460	6	-
	127	2,456		
17	332	2,344	96	7
	136	2,341		
18	143	2,328	-	8
	235	2,327		
19	240	2,285	-	-
	044	2,284		
	028	2,281		
20	242	2,229	-	-
21	145	2,118	-	-

N°	hkl	d	I observé	
			Neutrons	Rayons X
22	244	2,085	-	-
	228	2,082		
23	046	2,042	-	-
	341	2,033		
24	237	2,031	8	-
	129	2,029		
25	138	2,001	-	-
	152	1,966		
26	336	1,965	17	-
	1110	1,962		
27	343	1,957	-	-
	246	1,896		
28	0210	1,894	2	-
	251	1,889		
29	147	1,887		
	154	1,865	-	-
30	253	1,828	-	-
	345	1,827		
31	440	1,806	1000	380
	048	1,804		
32	239	1,769	3	-
	352	1,727		
33	156	1,726		
	1310	1,724	26	-
34	255	1,720		
	1211	1,717		
35	060	1,703		
	444	1,702	-	-
36	248	1,701		
	0012	1,699		
37	062	1,680	-	-
	161	1,674		
38	347	1,673	2	-
	149	1,672		
39	354	1,657		
	163	1,631	5	-
40	260	1,615		
	064	1,615	-	-
41	0212	1,612		

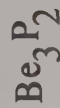
N°	hkl	d	I observé	
			Neutrons	Rayons X
39	262	1,596	2	-
	0410	1,593		
40	451	1,591	-	-
	257	1,590		
41	158	1,575	-	-
	356	1,557		
42	3310	1,556		
	453	1,554		
	165	1,553		
	2311	1,551		
43	264	1,540	155	
	2212	1,537		
44	066	1,522		
	2410	1,521		
	361	1,519		





CLICHE NEUTRONS

de



Avril 71 - H 12 - Container vanadium

étanche - FAD = 1 mm - M 300 000

III - Détermination de la structure

1. Répartition des atomes de phosphore

La densité de Be_3P_2 correspond à 32 motifs par maille, c'est-à-dire qu'elle contient 64 atomes de phosphore et 96 atomes de béryllium. Compte tenu de l'empilement des atomes de phosphore dans la petite maille, il faut les mettre dans les sites suivants du groupe d'espace $I_{41/a}^{cd}$ (origine à $\bar{1}$ centre de symétrie).

Sites 8 a en $(0, 1/4, 3/8)$

8 b en $(0, 1/4, 1/8)$

16 c en $(0, 0, 0)$

16 e en $(x, 0, 1/4)$ $x \sim 0$

16 f en $(x, 1/4+x, 1/8+x)$ $x \sim 1/4$

avec $x_{16 e} = 0$ et $x_{16 f} = 1/4$ la maille serait la maille CFC $(\vec{a}/2, \vec{a}/2, \vec{c}/4)$.

(Les calculs d'intensité aux rayons X donnent un bon accord avec cette hypothèse de répartition).

2. Répartition des atomes de béryllium : étude aux neutrons

Les atomes de béryllium ont été placés dans les positions 32 g (site général en x, y, z) où nous avons le choix entre 3 sites tétraédriques sur les 4 suivants :

32 g_1	valeurs approximatives de x, y, z :	1/8	3/8	1/16
32 g_2	" " "	3/8	1/8	1/16
32 g_3	" " "	3/8	3/8	1/16
32 g_4	" " "	1/8	1/8	1/16

Etude des hypothèses

Les quatre manières d'occuper trois des 4 sites également possibles, compte tenu de toutes les réflexions permises par le groupe d'espace, donnent les facteurs de reliabilité R suivants :

Hypothèse N°	Positions des atomes de Be	R-RX	R-neutrons
1	32 g ₁ , 32 g ₂ , 32 g ₃	0,13	0,26
2	32 g ₁ , 32 g ₂ , 32 g ₄	0,13	0,26
3	32 g ₁ , 32 g ₃ , 32 g ₄	0,12	0,11
4	32 g ₂ , 32 g ₃ , 32 g ₄	0,12	0,11

$$R = \frac{\sum_{hkl} |K I_o - I_c|}{\sum_{hkl} K I_o}$$

I_o : Intensité observée

I_c : Intensité calculée

K : facteur de normalisation

On observe d'emblée que le facteur R reste sensiblement le même pour les quatre hypothèses aux rayons X, ce qui confirme bien le fait que ceux-ci mettent en valeur principalement le réseau du phosphore. D'autre part, on constate que 4 sites 32 g, à priori tous équivalents, le sont uniquement deux à deux, la symétrie des motifs étant identique pour les deux hypothèses équivalentes.

Programme d'affinement : AFPOU

A partir de ces données de départ, et compte tenu de la présence de lacunes dans le réseau cationique, nous avons cherché à affiner les différentes positions atomiques. Pour cela, nous avons mis au point un programme d'affinement des structures à partir des intensités obtenues sur poudre par une méthode de moindres carrés (cf. Annexe). Cet affinement est contrôlé par les deux paramètres suivants :

- Le facteur de reliabilité R
- La somme des carrés des différences : $U = \sum_{hkl} |(K I_o - I_c)^2|$

Résultats

A l'aide de ce programme d'affinement, et en plaçant nos atomes au départ dans des positions décalées par valeurs supérieures et inférieures par rapport au site idéal, nous obtenons les positions suivantes pour les divers atomes.

Positions décalées inférieures				Positions décalées supérieures		
Atome	x	y	z	x	y	z
P 1 (8a)	0	0.250	0.375	0	0.250	0.375
P 2 (8b)	0	0.250	0.125	0	0.250	0.125
P 3 (16c)	0	0	0	0	0	0
P 4 (16e)	-0.004	0	0.250	-0.001	0	0.250
P 5 (16f)	0.254	0.504	0.125	0.255	0.505	0.125
Be 1 (32g)	0.124	0.381	0.062	0.128	0.383	0.064
Be 2 (32g)	0.379	0.369	0.065	0.381	0.369	0.065
Be 3 (32g)	0.132	0.129	0.058	0.134	0.128	0.060
R = 0.04 U = 0.455 . 10 ³				R = 0.04 U = 0.448 . 10 ³		

IV - Discussion

Dans le cadre des structures A_3B_2 , Be_3P_2 ne constitue pas un nouveau type de structure. Le cliché de Zn_3As_2 (et Cd_3As_2) en effet, après avoir été successivement indexé dans une maille cubique (CFC $a = 5,89 \text{ \AA}$) (57) puis quadratique ($a' = a \sqrt{2}$, $c' = 2a$) (32) ; l'étude sur monocristal (58) (59) a montré que Zn_3As_2 était quadratique (I 41/a cd ; $a = 11,78 \text{ \AA}$; $c = 23,65 \text{ \AA}$; $c/a = 2,008$).

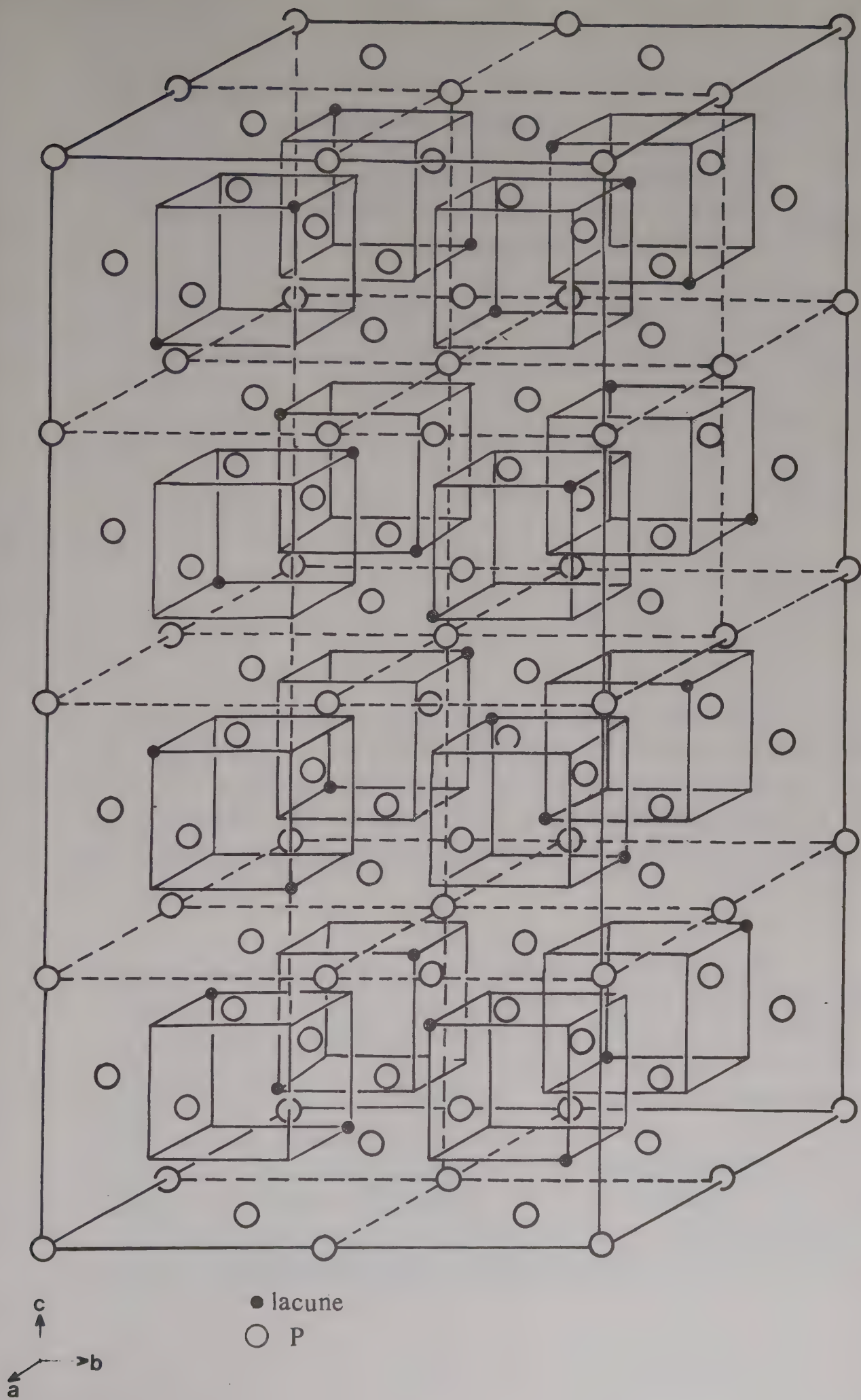
Mais l'étude structurale complète n'ayant pas été faite, il n'y a donc qu'une analogie formelle entre Zn_3As_2 (Cd_3As_2) et Be_3P_2 .

Cependant, les travaux antérieurs montrent l'existence d'un anti-isotype de Be_3P_2 : il s'agit du silicate de calcium et de manganèse $CaMn_6SiO_{12}$ (49), (60), très proche de la braunite Mn_7SiO_{12} (49).

Be_3P_2 n'est donc pas isotype de Mn_3P_2 . Mais sans rompre tout à fait avec cette structure anti-bixbyite, Be_3P_2 se présente encore essentiellement comme un empilement cubique compact d'atomes de phosphore. Ce qui fait donc la différence avec la structure proposée par STACKELBERG, ce n'est ni l'arrangement des anions, ni en définitive, les coordinences des atomes ou la distance Be-P, mais c'est l'ordre entre les lacunes et les atomes de béryllium. La figure page 41 montre la disposition des lacunes dans cette structure.

Or un empilement CFC d'atomes P^{3-} , en prenant le rayon ionique de Pauling pour P^{3-} , aurait un paramètre de $5,82 \text{ \AA}$ alors que le paramètre observé pour cet empilement est de $5,1 \text{ \AA}$. En même temps, les distances Be-P les plus courtes sont de $2,11 \text{ \AA}$, ce qui représente une contraction de 14 % par rapport à la somme des rayons ioniques de Pauling. La moyenne des distances Be-P de $2,16 \text{ \AA}$ est d'ailleurs plus compatible avec la somme des rayons covalents des 2 éléments. De plus, la différence d'électronégativité de ces 2 éléments est de 0,6 dans l'échelle de Pauling, ce qui correspond à un pourcentage d'ionicté faible de la liaison.

Mais, compte tenu de l'insuffisance de la seule électronégativité pour la détermination du caractère ionique de la liaison dans les solides (61), (62), on peut avoir une meilleure idée de cet aspect ionique



dans Be_3P_2 en calculant l'ionicté cristalline λ , de Suchet (63), qui fait intervenir la charge effective q sur les atomes.

En intégrant Be_3P_2 dans la série des antifuorines lacunaires A_3B_2 dont Suchet a déterminé les différents paramètres λ et q (63), (tableau ci-dessous), on trouve pour Be_3P_2 :

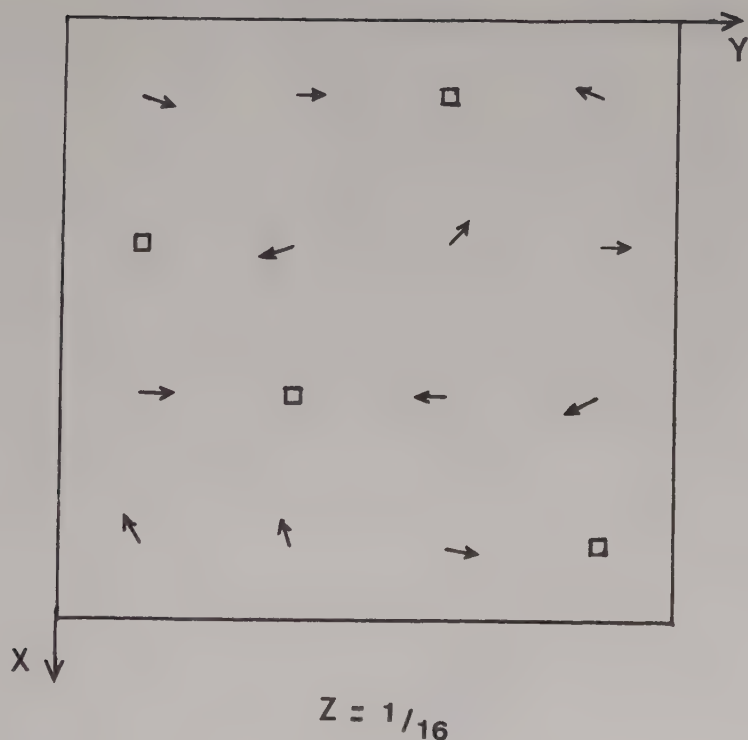
	<u>$\lambda = 0,31$</u>	et	<u>$q = 0,62$</u>		
	q	λ		q	λ
Mg_3P_2	1,23	0,62	Zn_3P_2	1,11	0,55
Mg_3As_2	0,58	0,29	Zn_3As_2	0,55	0,27
Mg_3Sb_2	-0,07	-0,03	Zn_3Sb_2	0,0	0,0
Cd_3P_2	1,05	0,52			
Cd_3As_2	0,63	0,31			
Cd_3Sb_2	0,24	0,12			

Les valeurs trouvées pour le béryllium indiquent donc que le phosphore est nettement plus polarisé que dans les 3 autres phosphures. Mais ces valeurs se comparent plutôt à celles des arséniures qu'à celles des antimoniures où la liaison est à la limite de l'état métallique. De là vient sans doute l'analogie probable entre les structures de Be_3P_2 et Zn_3As_2 (Cd_3As_2).

En outre, l'existence de vides importants dans cette structure devrait déterminer des déplacements atomiques notables, si l'on fait l'hypothèse que les atomes de béryllium sont totalement ionisés, afin d'assurer une répartition plus homogène des charges. Mais l'amplitude des déplacements dans Be_3P_2 est très limitée. La figure suivante montre, pour le plan de cote $z = 1/16$, les faibles déplacements des bérylliums qui se font essentiellement vers les lacunes situées dans le même plan. C'est donc le caractère de liaisons dirigées qui s'oppose à la complète homogénéisation de la structure, telle qu'elle résulterait de liaisons de nature purement électrostatique. Cette structure comporte de ce fait

un "squelette" rigide formé par l'ensemble des liaisons Be-P. Cette rigidité est difficile à concevoir sans admettre un caractère plus ou moins dirigé — donc covalent — des liaisons.

En somme, la faible ionicité cristalline, la forte contraction relative à la liaison Be-P et enfin le caractère dirigé de cette liaison, écartent donc, pour Be_3P_2 , une structure essentiellement ionique.



□ Lacunes de Be

— —

Les flèches indiquent les petits déplacements des Be dans le plan $Z = 1/16$

STRUCTURE DE LiBeP

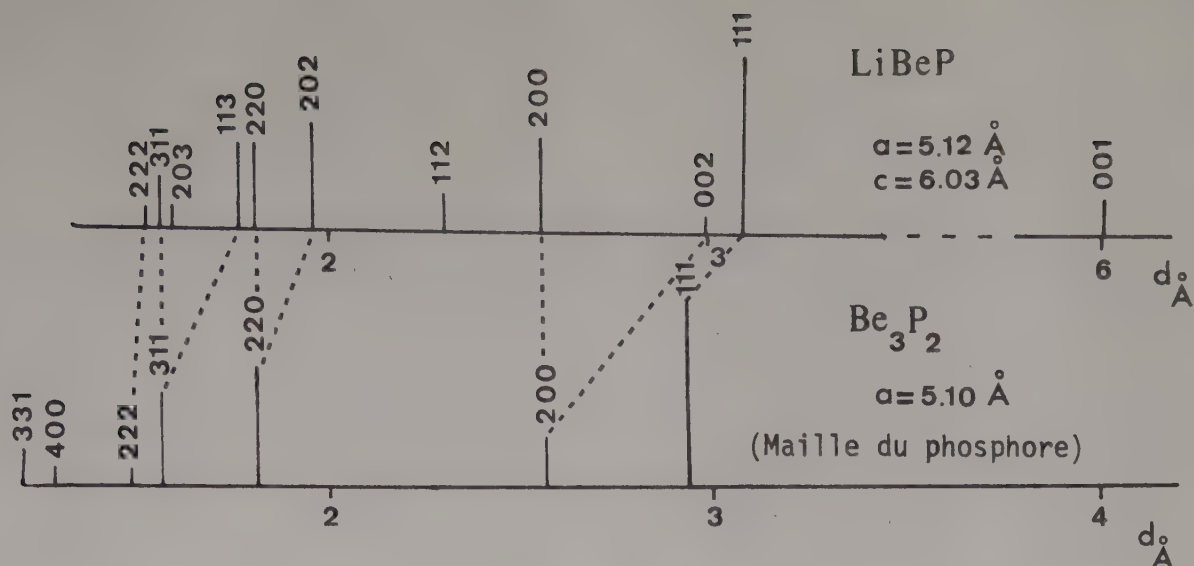
I - Etude aux rayons X

Le diagramme de rayons X de LiBeP donné dans le tableau ci-dessous exclut d'emblée la structure antifuorine pour ce composé.

hkl	d _{obs}	d _{calc}	I _{obs}
001	6,030	6,031	m
101	3,106	3,102	FF
002	3,016	3,016	m
110	2,559	2,5576	F
102	2,318	2,3163	m
112	1,948	1,9506	F
200	1,808	1,8084	m
103	1,757	1,7573	m
113	1,579	1,5806	f
211	1,562	1,5623	m
202	1,551	1,5510	f

Diagramme de poudre (rayons X) de LiBeP

Cependant, par analogie avec le cliché de Be₃P₂, nous avons pu proposer une hypothèse d'indexation de ce diagramme.



En effet, on remarque que les raies les plus fortes de LiBeP correspondent à des distances inter-réticulaires très voisines de celles des raies principales de Be_3P_2 (111), (200), (220) et (311) indexé dans une maille cubique.

Dans Be_3P_2 aussi bien que dans LiBeP, compte tenu des faibles facteurs de diffusion des 2 cations, les rayons X ne mettent pratiquement en évidence que le réseau du phosphore.

Il est normal par conséquent d'attribuer dans l'un et l'autre cas les mêmes indices aux raies principales caractéristiques de ce réseau, c'est-à-dire d'admettre que leur présence est due à l'existence d'un empilement d'atomes de phosphore voisin dans Be_3P_2 et dans LiBeP. On sait, d'autre part, que l'empilement des atomes de phosphore dans Be_3P_2 est pseudo-CFC avec un paramètre $a = 5.10 \text{ \AA}$. A l'aide de cette hypothèse, tout le cliché a pu être indexé :

$$a_{\text{LiBeP}} = a_{\text{Be}_3\text{P}_2} = 5,12 \text{ \AA} \text{ et } c = 6,03 \text{ \AA}$$

$$c/a = 1,175$$

Le dédoublement des raies (200), (220) et (311) indique une expansion selon l'axe (001).

Cette déformation quadratique doit être attribuée à l'introduction de Li dans les sites vacants de Be_3P_2 . La densité mesurée est de 1,98. Elle correspond à 4 motifs par maille pour une densité théorique de 1,97.

II - Etude aux neutrons

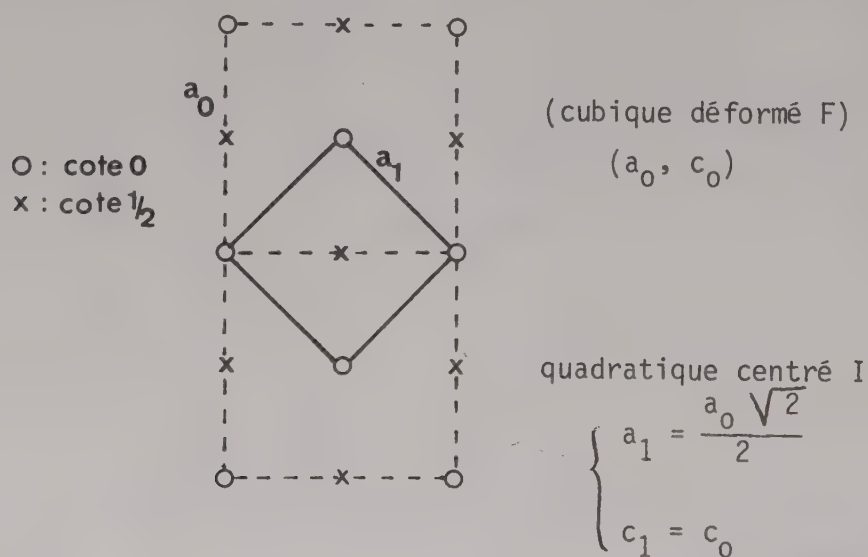
Comme dans le cas de Be_3P_2 , du fait de la présence de cations légers, l'étude complète de la structure exige une étude aux neutrons.

En plus des reflexions déjà visibles aux rayons X, le cliché de poudre obtenu par diffraction des neutrons (figure ci-dessous ; tableau p. 50) fait apparaître deux raies supplémentaires (003 et 221) qui s'indexent dans la maille déjà obtenue. L'ensemble de ce diagramme est donc en accord avec l'hypothèse d'indexation obtenue aux rayons X. Toutefois, les indices des reflexions présentes dans les 2 clichés, neutrons et rayons X, sont incompatibles avec un mode de réseau F.

Hypothèses de structure

a) Groupe d'espace

Nous disposons ainsi, au départ, d'une maille antifluorine déformée de paramètres a_0 et c_0 . Il est intéressant d'envisager cette maille comme un multiple de la maille quadratique construite sur la maille F initiale comme l'indique la figure :

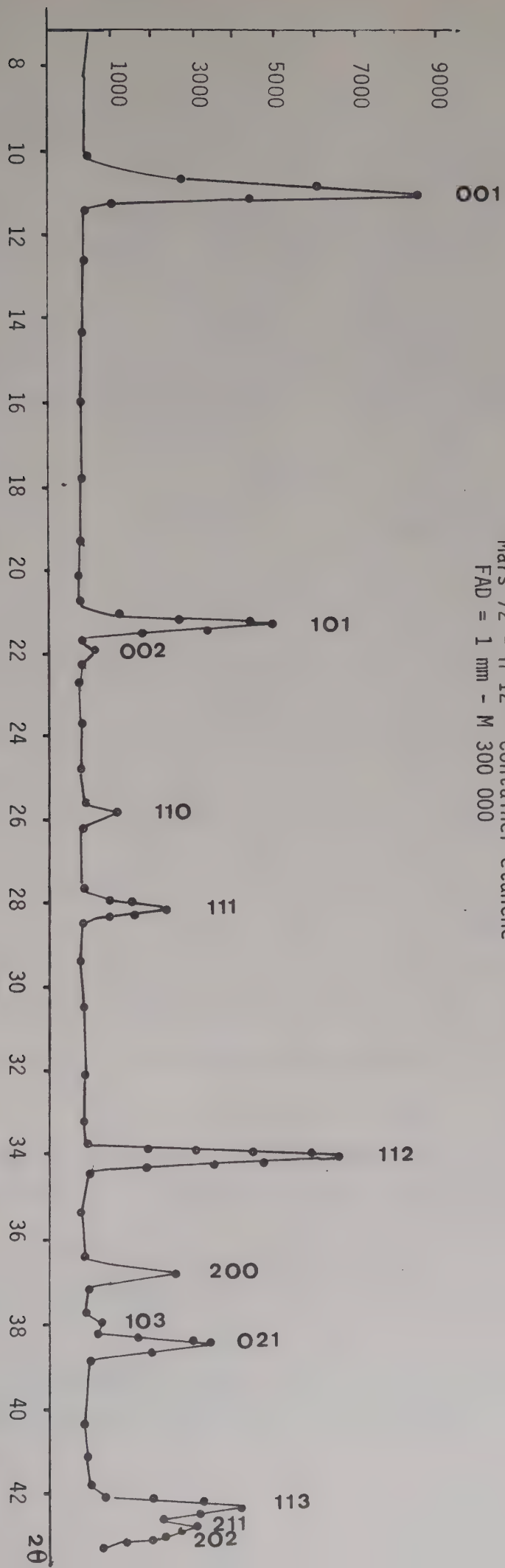


Cette maille, de volume moitié et de paramètres $a_1 = \frac{a_0 \sqrt{2}}{2}$ et $c_1 = c_0$ implique un mode de réseau centré. Cependant, l'indexation obtenue à l'aide des paramètres de cette maille exclut ce mode de réseau.

CLICHE NEUTRONS

de
LiBeP

Mars 72 - H 12 - Container étanche
FAD = 1 mm - M 300 000



On considère alors que le réseau I n'est plus tout à fait réalisé, c'est-à-dire que le noeud au centre de la maille ne se déduit pas d'un noeud à l'origine par la translation

$$\vec{t} = 1/2 (\vec{a}_1 + \vec{b}_1 + \vec{c}_1) ; \vec{a}_1 = \vec{b}_1$$

Dans ces conditions, la seule façon de passer d'un noeud à l'origine au noeud situé presque au centre est de disposer d'un miroir de type n perpendiculaire à l'axe 4, d'où le groupe d'espace :

$$P 4/n \text{ mm}$$

La maille de LiBeP est donc :

$$\begin{cases} a = 3,62 \text{ \AA} \\ c = 6,05 \text{ \AA} \end{cases}$$

Après affinement de ces paramètres grâce au programme AFMAILLE (cf. Annexe), la maille définitive est la suivante :

$$\begin{aligned} a &= 3,617 \text{ \AA} \\ c &= 6,032 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Groupe d'espace : } &P 4/n \text{ mm (n}^\circ 129) \\ &\underline{Z = 2} \end{aligned}$$

Etude des hypothèses

Dans le passage de la maille antifuorine à la maille réelle de LiBeP, nous pouvons dénombrer 2 sortes de sites :

- a) Sites tétraédriques localisés en : 2a (0, 0, 0)
2b (0, 0, 1/2)

- b) Sites octaédriques localisés en 2c (0, 1/2, Z) avec deux possibilités pour la maille idéale $Z = 1/4$ et $Z = 3/4$

Nous connaissons déjà les positions des atomes de phosphore qui sont, à priori, celles qu'ils occupaient dans l'empilement antifuorine, c'est-à-dire en 2c (0, 1/2, Z ; $Z = 3/4$).

Nous avons alors le choix entre les hypothèses de structure résumées par le tableau suivant qui donne les facteurs de reliabilité R pour

pour chaque hypothèse.

Les facteurs R de ce tableau sont relatifs au cliché NEUTRONS.

Hypo- thèse N°	Site du Lithium	Site du béryllium	Site du phosphore	Facteur de relia- bilité R <i>Neutrons</i>	Observations
1	2 A	2 C ($Z=1/4$)	2 C ($Z=\bar{1}/4$)	0,95	Li en site tetra Be en site octa
2	2 B	2 C ($Z=1/4$)	"	0,95	
3	2 A	2 B	"	0,37	Li et Be en sites tetra
4	2 B	2 A	"	0,37	
5	2 C ($Z=1/4$)	2 A	"	0,35	Li en site octa Be en site tetra
6	2 C ($Z=1/4$)	2 B	"	0,35	

Le tableau précédent indique que les 2 sites tétraédriques 2 A et 2 B sont, pour des valeurs de Z_{2C} donnant l'empilement antifuorine idéal, équivalents pour toutes ces hypothèses. Les facteurs de reliabilité restent en effet identiques lorsque ces 2 sites sont intervertis.

On remarque également que les 2 hypothèses 1 et 2 où le béryllium est en site octaédrique sont nettement à rejeter, ce qui était prévisible étant donné la petite taille de ce cation.

D'autre part, sans être satisfaisantes, les quatre hypothèses restantes sont sensiblement équivalentes, avec cependant une légère amélioration lorsque le lithium est placé en site octaédrique.

Affinement de la structure

A partir de ces données de départ, et à l'aide d'un programme d'affinement des structures cristallines sur poudre (cf. Annexe), nous avons cherché parmi ces hypothèses celle qui donnait le meilleur accord.

Les hypothèses 3 et 4 semblent converger, mais le facteur R ne descend pas en-dessous de 0,32.

Les deux dernières hypothèses, en revanche, convergent par affinement vers les valeurs suivantes :

HYPOTHESE N° 5			HYPOTHESE N° 6		
R = 0.06 (Neutrons)			R = 0.06 (Neutrons)		
Li en 2 C	x = 0 y = 1/2 z = 0.159		x = 0 y = 1/2 z = 0.341		Li en 2 C
Be en 2 B	x = 0 y = 0 z = 1/2		x = 0 y = 0 z = 0		Be en 2 A
P en 2 C	x = 0 y = 1/2 z = 0.719		x = 0 y = 1/2 z = 0.781		P en 2 C

On voit, d'après les valeurs finales des différentes coordonnées atomiques, que ces 2 hypothèses sont en réalité identiques. Elles se déduisent, en effet, par une translation de réseau de 1/2.

hkl	I _{obs}	I _{calc}
001	100	104.1
101	46	53.0
002	5	4.1
110	9	8.9
111	22	21.1
102	-	-
003	1	1.0
112	62	62.6
200	25	23.0
103	5	6.1
021	43	36.0
113	-	-
211	84	82.6
202	-	-

R = .06

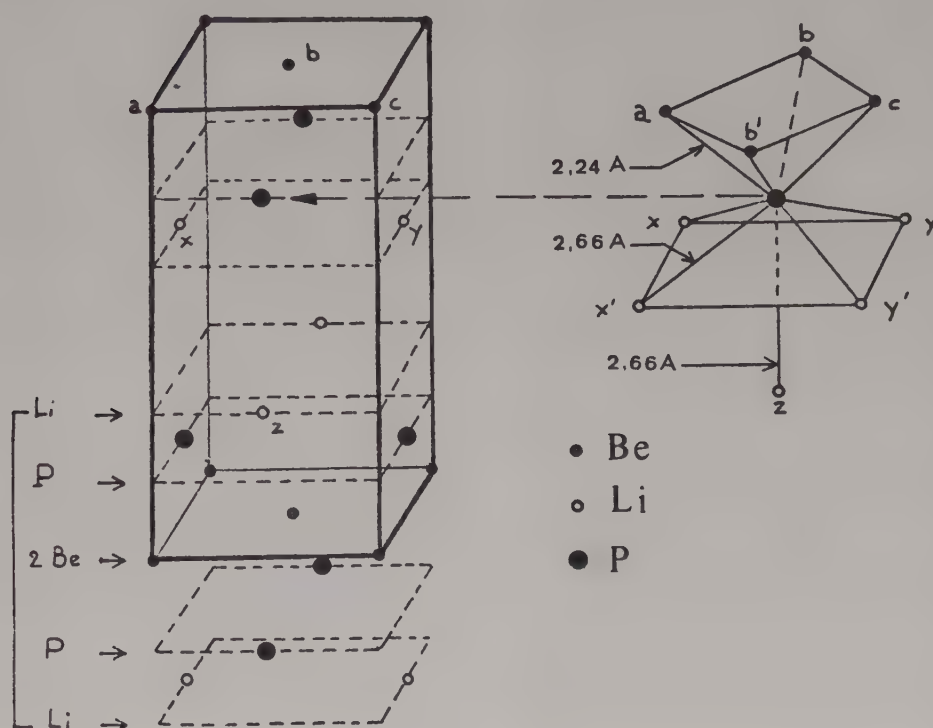
U = .12358E 03

Diagramme de poudre (neutrons) de LiBeP

III - Description de la structure

LiBeP possède la structure anti-PbFCI : les phosphores occupent les positions de Pb^{2+} , les lithiums et bérylliums respectivement celles de Cl^- et F^- .

La figure ci-dessous représente la maille élémentaire de LiBeP.



Dans cette structure, les plans de bérylliums sont disposés en feuillet central avec 2 couches planes de phosphore puis de lithium de chaque côté, de telle sorte que la séquence de périodicité des couches est alors :



En fait, il y a 2 fois plus d'ions dans la couche des bérylliums que dans celle de Li^+ ou P^{3-} , de telle sorte que la stoechiométrie est LiBeP.

Il s'agit donc essentiellement d'une structure en feuillets.

Coordinences

Le phosphore est coordonné par 9 cations : 4 Be^{2+} et 5 Li^+ . La figure ci-dessus représente cet entourage avec les distances interatomiques anion-cation. On voit donc que chaque phosphore possède un entourage cubique déformé de 4 Be^{2+} et 4 Li^+ appartenant à une même couche. Il est lié, en plus, à un lithium supplémentaire appartenant à une couche adjacente.

Le béryllium s'entoure d'un tétraèdre régulier de phosphore, la distance Be-P étant 2,24 Å (les tétraèdres partagent 1 arête commune).

Enfin, le lithium se trouve en coordinence octaédrique, mais l'octaèdre de phosphore où il est situé partage 4 de ses faces avec les tétraèdres entourant les atomes de béryllium placés d'un même côté de la base, si bien qu'il faut considérer ce lithium comme lié uniquement à 5 phosphores constituant une pyramide à base carrée comme le montre la figure précédente.

L'atome de lithium se trouve, non pas au centre de l'octaèdre, mais au centre de la pyramide. La distance Li-P est de 2,66 Å.

Il y a donc eu un déplacement du lithium le long de l'axe de l'octaèdre, du côté opposé aux atomes de béryllium.

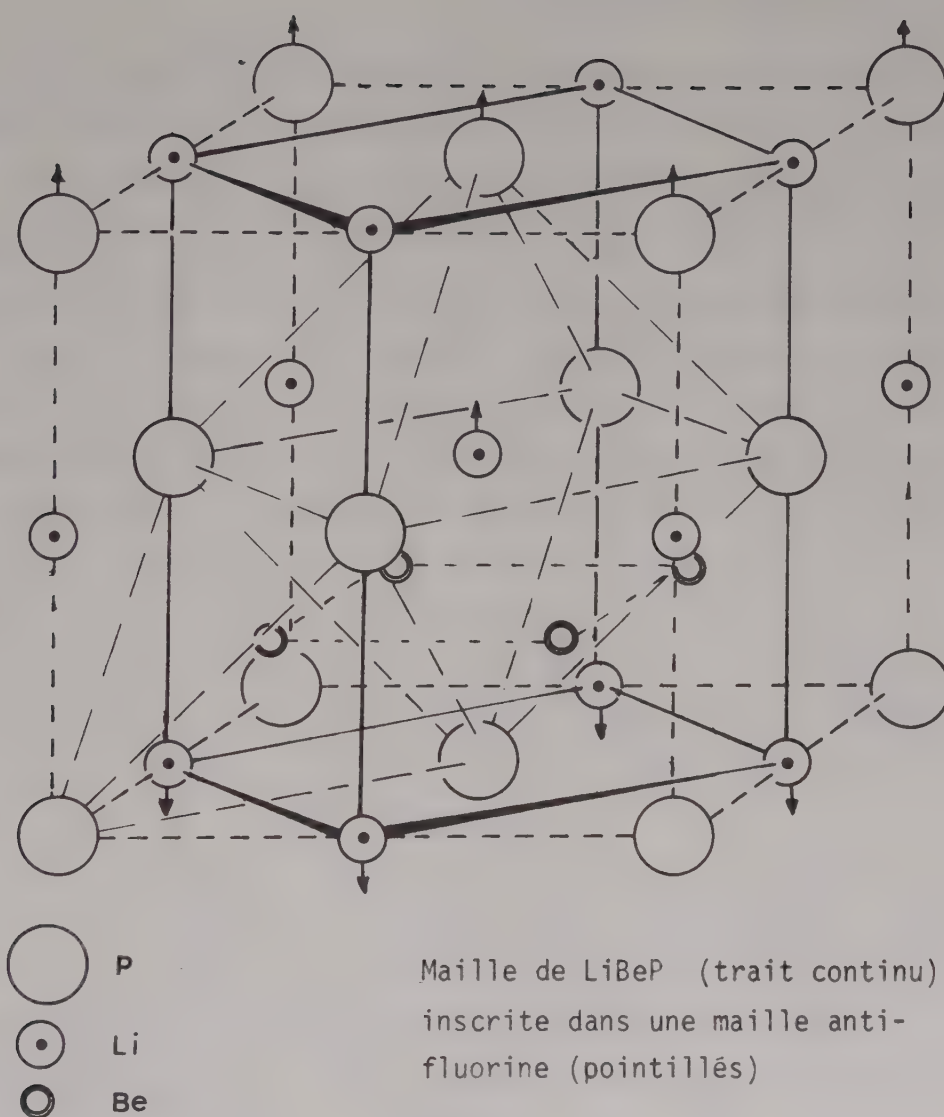
Il est donc vraisemblable que c'est une interaction électrostatique lithium - béryllium qui détermine ce glissement de la position atomique du lithium dans le réseau.

Les distances interatomiques dans LiBeP (en Å) sont les suivantes :

P - 4 Be	P - 4 Li d'une même couche	P - 1 Li d'une couche voisine	P - P dans une même couche	P - P entre 2 couches
2,24	2,66	2,66	3,62	3,68

IV - Discussion

Cette structure peut être mieux saisie lorsqu'elle est décrite dans une maille comparable à celle de l'antifluorine (figure ci-dessous).

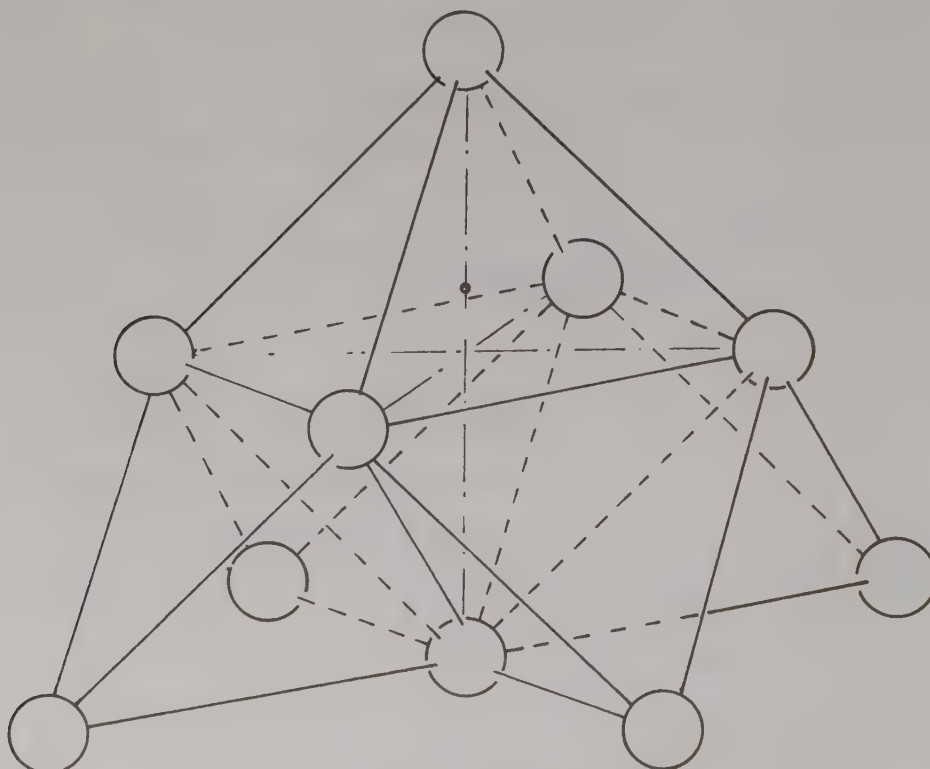


Nous avons vu, en effet, que la symétrie du réseau anionique, hormis une légère expansion quadratique, est identique à celle — antifuorine — rencontrée dans les composés LiMP. Mais cette structure est obtenue avec des cations déformables. Dans le cas du béryllium, la taille relativement faible de ce cation et son caractère très polarisant imposent la contraction de la liaison déjà observée dans Be_3P_2 .

Avec cette contraction, les sites tétraédriques deviennent beaucoup trop petits pour que les atomes de lithium puissent s'y loger : ils passent alors en site octaédrique.

Ce passage s'accompagne d'une déformation quadratique de la maille et confère à LiBeP une structure en feuillets où les couches Be-P sont liées l'une à l'autre beaucoup plus qu'ils ne le seraient dans la variété hypothétique antifuorine de LiBeP.

De plus, les atomes de béryllium sont situés dans des tétraèdres de phosphore échangeant une face commune avec l'octaèdre qui coordine l'atome de lithium. Il en résulte un effet de répulsion électrostatique des bérylliums qui pousse le lithium hors du centre de l'octaèdre. Ce qui assure un meilleur équilibre de la structure.



Les tétraèdres de coordination des Be partagent 1 face commune avec l'octaèdre de coordination du lithium. Li est alors poussé hors du centre de l'octaèdre (●)

D'autre part, les travaux antérieurs font mention de 2 phosphures ternaires KMnP (64) et LiFeP (39), isotypes de LiBeP où les 2 cations de transition occupent les sites tétraédriques.

Si toutefois la différence de taille importance entre Mn^{2+} et K^+ est capable de justifier le passage de ce dernier en site octaédrique dans KMnP, celle-ci paraît insuffisante en ce qui concerne LiFeP où c'est Fe^{2+} , plus gros, qui devrait passer en site octaédrique ($r_{Fe^{2+}} = 0,74 \text{ Å}$; $r_{Li^+} = 0,68 \text{ Å}$; valeurs selon AHRENS (72)).

Mais ce passage de l'atome le plus volumineux en site octaédrique s'explique mieux avec les rayons covalents nettement différents entre alcalins et métaux de transition.

Bien plus, dans le cas de LiFeP, les dimensions de la maille observées sont pratiquement celles de LiBeP :

$$\begin{cases} a &= 3,69 \text{ Å} \\ c &= 6,02 \text{ Å} \end{cases} \quad c/a = 1.63$$

Cette quasi-identité des paramètres "a" dans une même couche, et "c" perpendiculaire aux plans des couches indique que les distances Li-P et Me-P sont les mêmes (LiBeP : Li-P = 2.66 Å , Be-P = 2.24 Å , LiFeP : Li-P = $2,61 \text{ Å}$, Fe-P = 2.33 Å).

Ceci est incompatible si l'on prend les rayons ioniques Be^{2+} et Fe^{2+} beaucoup plus plausible, en revanche, avec les rayons covalents, compte tenu d'une légère différence d'électronégativité entre le béryllium et le fer.

Par ailleurs, la structure de LiFeP correspond à l'arrangement atomique dans Fe_2As (65) que l'on observe également dans LiFeAs et LiMnAs (4). L'existence de binaires M_2X de même structure que LiMX nous a fait chercher l'éventuelle présence dans le diagramme Be-P d'une phase Be_2P . Mais celle-ci, dans le domaine de température exploré, n'a pu être mise en évidence.

En résumé, la structure de LiBeP dérive de l'antifluorine par une légère déformation quadratique avec passage du cation le plus gros dans les sites octaédriques.

Cette structure en feuillets, anti-PbFC1, commune à beaucoup de ternaires métalliques (49), (50) correspond à la présence dans le réseau de 2 cations — ou 2 atomes — de tailles nettement différentes (73).

CHAPITRE IV

PHOSPHURES TERNAIRES DE LITHIUM ET DE TERRES RARES

Introduction

- I - Structure des composés Li_2LnP_2
- II - Discussion

CHAPITRE IV

PHOSPHURES TERNAIRES DE LITHIUM ET DE TERRES RARES

Avec les éléments métalliques à la valence IV, nous savons que le phosphure de lithium Li_3P est capable de former des combinaisons ternaires de formule $\text{Li}_5\text{M}^{\text{IV}}\text{P}_3$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ et Sn), toutes isotypes et cristallisant dans le système antifluorine (4).

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de préparer des phosphures ternaires où entre un élément des terres rares — notamment ceux parmi les lanthanides capables d'accéder à la valence IV. Le cérium, le praséodyme et le terbium furent alors essayés.

C'est ainsi que, naturellement, nous avons cherché au départ à préparer des composés antifluorine de même formule. Mais l'étude de la réaction lithium - terre rare - phosphore (à partir de divers produits de départ) nous a révélé par la suite que la phase ternaire avec Ce et Pr n'était pas du type Li_5LnP_2 .

Les composés formés dans ce cas répondent à la formule Li_2LnP_2 et cristallisent dans le système rhomboédrique.

Dans les mêmes conditions de réaction, le phosphure de terbium TbP ne forme pas de combinaison ternaire.

I - Structure des composés Li_2LnP_2

Les clichés de Li_2CeP_2 et Li_2PrP_2 s'indexent dans le système hexagonal avec les paramètres suivants (affinés à l'aide du programme AFMAILLE).

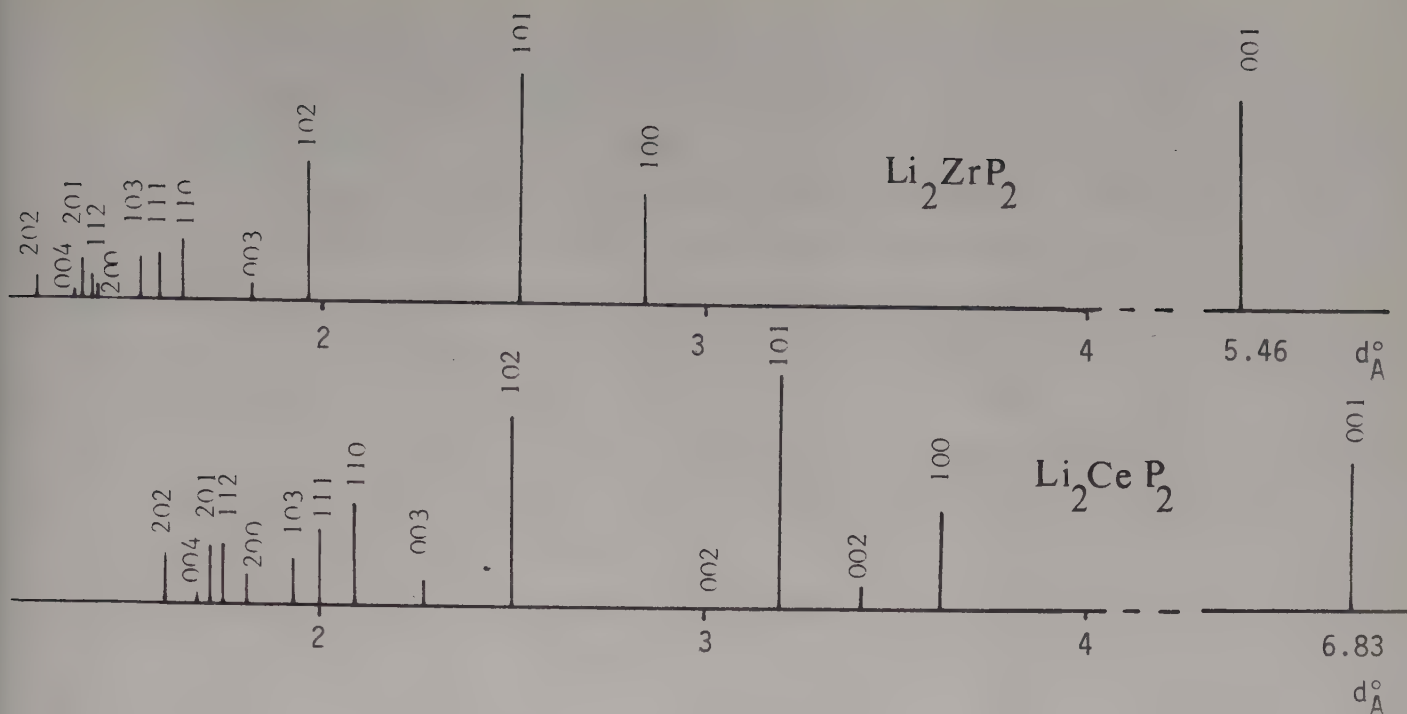
$$\boxed{\text{Li}_2\text{CeP}_2} \quad \begin{matrix} a = 4.18_9 \text{ \AA} \\ c = 6.83_4 \text{ \AA} \end{matrix} \quad c/a = 1.631 \quad \boxed{\text{Li}_2\text{PrP}_2} \quad \begin{matrix} a = 4.19_0 \text{ \AA} \\ c = 6.83_5 \text{ \AA} \end{matrix} \quad c/a = 1.631$$

La densité mesurée 3,41 implique 1 masse formulaire par maille pour une densité calculée de 3,45.

Le diagramme de poudre (tableau ci-dessous) ne montre aucune extinction systématique. Mais l'analogie de ces diagrammes avec ceux des nitrures connus de même formule globale Li_2CeN_2 (66) et Li_2ZrN_2 (67), nous a amenés à envisager l'identité des deux structures (figure p. 59).

hkl	d_{obs}	d_{calc}
001	6,84	6,83
100	3,630	3,628
101	3,205	3,204
102	2,486	2,487
003	2,276	2,277
110	2,095	2,095
111	2,002	2,002
103	1,928	1,929
201	1,753	1,753
202	1,602	1,602
113	1,539	1,540

Diagramme de poudre de Li_2CeP_2



Li_2CeP_2 et Li_2PrP_2 possèdéraient ainsi une structure du type anti - $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ (68).

Nous avons alors les atomes de lithium, cérium et phosphore dans les positions respectivement occupées par l'oxygène, le soufre et le cérium dans $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, c'est-à-dire dans les positions suivantes du groupe d'espace $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (n° 164) :

Ce ou Pr	en 1 a	:	0	0	0
Li	en 2 d	:	1/3	2/3	z (z ~ 2/3)
P	en 2 d	:	1/3	2/3	z (z ~ 1/4)

Dans le cas de Li_2CeP_2 , à l'aide du programme AFPOU (cf. Annexe), nous avons déterminé les coordonnées finales du phosphore et du cérium. Les positions affinées du lithium ne peuvent être déterminées avec précision par voie cristallographique en raison de son faible pouvoir diffusant à côté du phosphore et du cérium. Nous l'avons placé dans les sites tétraédriques, sur l'axe ternaire, de telle sorte qu'il soit au centre du tétraèdre d'azote qui l'entoure. Ces coordonnées affinées sont les suivantes :

Ce	:	0	0	0
Li	:	1/3	2/3	0,682
P	:	1/3	2/3	0,273

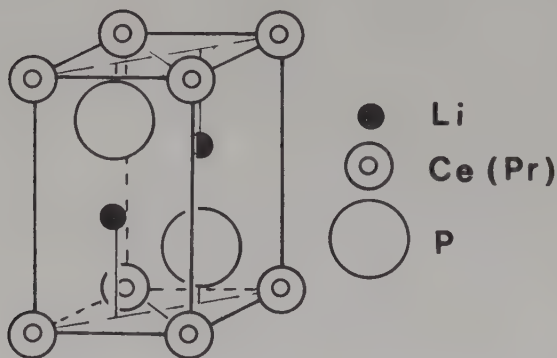
Il est à signaler que la détermination des intensités dans le cas de Li_2CeP_2 et Li_2PrP_2 a été difficile car l'absorption importante dans ces cas fausse les valeurs des intensités observées aux petits angles. Si bien que l'accord final est assez peu satisfaisant (tableau ci-dessous). Aussi n'avons-nous pas affiné la structure de Li_2PrP_2 .

hkl	I_{obs}	I_{calc}
001	62	77
100	38	35
002	5	5
101\}	100	116
10 $\bar{1}$ \}		
102	77	75
10 $\bar{2}$		
003	8	10
110	42	32
111	30	20
103\}	21	19
10 $\bar{3}$ \}		
200\}	12	10
112\}		
201\}	22	18
20 $\bar{1}$ \}		
004	4	4
202\}	21	17
20 $\bar{2}$ \}		
104\}	19	23
10 $\bar{4}$ \}		
113\}	7	6
203\}		
20 $\bar{3}$ \}		
005\}	14	17
210\}		
211\}		
21 $\bar{1}$ \}		
114	11	10
105\}	26	20
10 $\bar{5}$ \}		
212\}		
21 $\bar{2}$ \}		
204\}	3	3
20 $\bar{4}$ \}		
300\}	9	12
301\}		
30 $\bar{1}$ \}		
213\}		
21 $\bar{3}$ \}		
R = 0.15	U =	$0.827 \cdot 10^3$

La figure ci-dessous représente la structure de Li_2CeP_2 . Le cérium se trouve au centre d'un octaèdre déformé de phosphore avec des distances Ce-P de 3,05 Å, comparables à celles observées dans CeP où il a la même coordinence (Ce-P : 2,96 Å).

Le lithium est entouré d'un tétraèdre, également déformé, de phosphore, avec les distances les plus courtes Li-P de 2,44 Å, très proches de celles observées dans Li_3P (Li-P : 2,45 Å).

L'ensemble de ces distances est compatible avec l'hypothèse ionique, et les rapports ioniques avec les coordinences observées.



Maille hexagonale de Li_2CeP_2 (Li_2PrP_2)

II - Discussion

Dans cette structure, les cations — Ce et Li — forment un réseau CFC très déformé. Le rapport c/a d'un assemblage CFC régulier doit être égal à 2,45. Il n'est plus ici que de 1,63. Les plans hexagonaux de cations devraient se trouver aux niveaux 0, 1/3, 2/3, 0.. de la rangée verticale c ; on trouve ici : 0, 0,32, 0,68, 0. Ces plans ne sont donc pas équidistants.

Mais si l'on rapporte cette structure à une maille de phosphores, on peut montrer la parenté qu'elle présente encore avec l'antifluorine.

En effet, on peut faire dériver ces 2 structures de celle de CsCl, comme l'ont fait ZINTL et BRAUER pour la structure de Mg_3Sb_2 (69). Il s'agit alors de structures de types CsCl (49), orientées selon l'axe ternaire et où l'on a enlevé d'une manière régulière la moitié des anions pour avoir l'antifluorine et 1/3 pour faire la structure idéale de Li_2CeP_2 . Mais pour conduire à la maille réelle de Li_2CeP_2 , cette structure idéale doit encore subir d'assez grandes distorsions.

Cependant, comme l'a montré GORTER (70), cette structure peut aussi être considérée comme dérivant de celles de NaCl et CaF_2 (ou plutôt ici Li_2O), et ceci avec une distorsion plus faible, en empilant une demi-maille de chaque le long de l'axe ternaire (avec une rotation de 180° autour de cet axe).

On considère donc que la structure de Li_2CeP_2 s'obtient par la juxtaposition précédente de 2 demi-mailles : " Li_2P " antifluorine et CeP (type NaCl). Du point de vue des charges, le groupement " Li_2P " est porteur d'une charge négative. Mais celle-ci est formellement compensée par le cérium qui — de CeP à Li_2CeP_2 — voit son degré d'oxydation passer de III à IV.

Si l'on admet, d'autre part, que les sites octaédriques et tétraédriques qui partagent une arête dans l'empilement cubique ne peuvent être occupés simultanément, le plus grand nombre de voisins métalliques autour d'un anion devient égal à 7. C'est le cas ici avec les coordinences $\text{Li}_2^{\text{IV}} \text{Ce}^{\text{VI}} \text{P}_2^{\text{VII}}$.

. . .

2ème PARTIE

REPLISSAGE DES SITES OCTAEDRIQUES
DE L'ANTIFLUORINE

CHAPITRE V

SYSTEME Li-Sn-P

- I - Action de Li_3P sur Li_5SnP_3
- II - Résultat de la diffraction X
- III - Résultat de la spectrométrie Mössbauer
- IV - Etude par RMN des phases $\text{Li}_{8-4x}\text{Sn}_{1+x}\text{P}_4$
-0.3 < x < 0.14 *Réseau rigide.*
- V - Etude par RMN des phases $\text{Li}_{8-4x}\text{Sn}_{1+x}\text{P}_4$
-0.3 < x < 0.14 *Diffusion de Li.*

CHAPITRE V

REPLISSAGE DES SITES OCTAEDRIQUES DE L'ANTIFLUORINE

SYSTEME Li-Sn-P

L'existence de sites octaédriques vacants dans la structure antifluorine nous a amenés à chercher un remplissage possible de ces sites par action de Li_3P sur les divers phosphures préparés, c'est-à-dire, en réalité, à nous rapprocher de la structure de Li_3Bi .

En effet, Li_3Bi (50), (72) cristallise dans le système antifluorine saturé c'est-à-dire où sont remplis à la fois tous les sites tétraédriques et les sites octaédriques de l'empilement cubique à faces centrées de Bi (structure type D0_3).

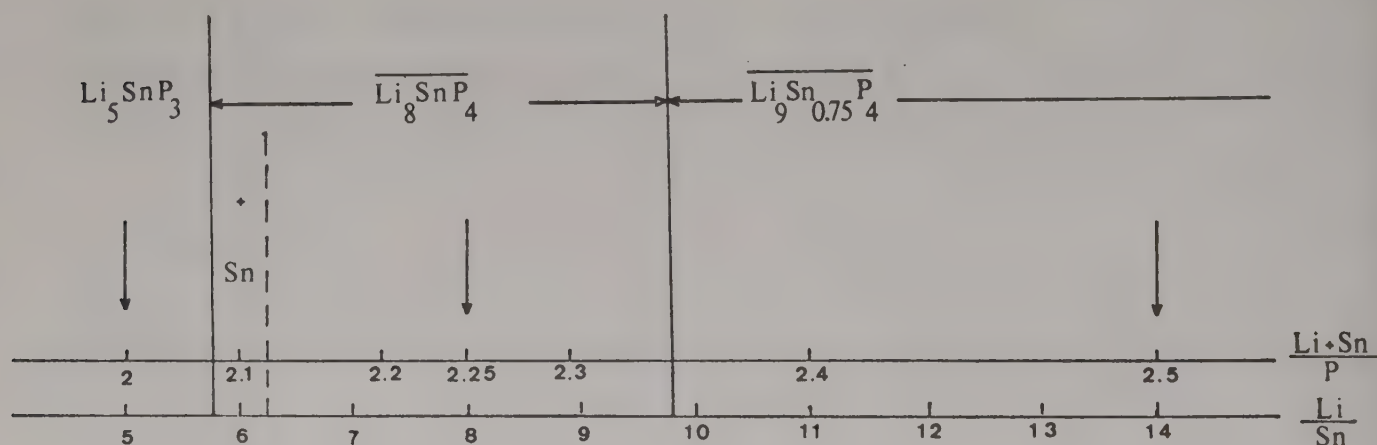
Dans le cas de LiBeP , les phases révélées par analyse radio-cristallographique en faisant varier le rapport Li/Be ne mettent en évidence aucun remplissage des sites vacants. En effet, pour une valeur de ce rapport qui s'écarte légèrement de l'unité, dans les produits de départ, on retrouve, à côté de la phase LiBeP , le phosphure binaire correspondant à l'excès.

En ce qui concerne LiCdP , en revanche, il semble exister un domaine d'homogénéité de la phase ternaire, assez étendu, du côté Li_3P , la phase apparaissant seule sur le diagramme de rayons X pour un rapport Li/Cd compris entre 0,9 et 4. Ceci proviendrait d'une insertion du lithium dans les sites octaédriques vacants dans LiCdP .

Aucune variation notable de paramètre n'a pu être décelée dans ce domaine, alors qu'elle a été mise en évidence dans le cas des phases ternaires non-stoechiométriques par excès de lithium dans le système $\text{Li} - \text{Ti}^{\text{IV}} - \text{P}$ (74). Ceci nous a conduits à envisager plus favorablement l'étude des phases analogues, éventuellement existantes dans le système $\text{Li} - \text{Sn}^{\text{IV}} - \text{P}$.

I - Action de Li_3P sur Li_5SnP_3

Les phases révélées par analyse radiocristallographique en faisant varier la composition Li/Sn sont portées sur la figure ci-dessous (phases préparées à 600° à partir de $\text{Li}_5\text{SnP}_3 + \text{Li}_3\text{P}$).



Cette figure montre essentiellement que deux phases nouvelles apparaissent dans le domaine exploré : Li_8SnP_4 et $\text{Li}_9\text{Sn}_{0.75}\text{P}_4$.

Phase Li_8SnP_4

Le domaine d'existence de Li_8SnP_4 s'étend entre des compositions $\text{Li}/\text{Sn} = 5,75$ ($\frac{\text{Li}+\text{Sn}}{\text{P}} = 2,075$) et $\text{Li}/\text{Sn} = 9$ ($\frac{\text{Li}+\text{Sn}}{\text{P}} = 2,35$).

Sur une petite partie de ce domaine où Li/Sn est compris entre

5,75 et 6,25, l'analyse radiocristallographique met en évidence la présence d'étain métallique à côté de la phase principale. Dans le reste du domaine, celle-ci apparaît seule.

Le diffractogramme donné au tableau ci-dessous est celui de la composition Li_8SnP_4 . Les raies de ce diagramme s'indexent dans un réseau cubique de paramètre :

$$a = 11,95 \text{ \AA}$$

hkl	d _{mes}	d _{calc}	I _{mes}	I _{calc}
200	5,99	5,975	32,5	31,8
210	5,38	5,360	100	100
211	4,89	4,880	90	80,1
222	3,45	3,458	68,5	66
320	3,31	3,318	26	30,2
321	3,198	3,200	54	55
420	3,674	2,677	17,8	16,7
421	2,610	2,615	32,5	31,1
332	2,551	2,549	15	14,4
520-432	2,222	2,220	39	28,3
521	2,181	2,183	20	18
440	2,110	2,114	78	94,5
600-442	1,994	1,995	12	8,5

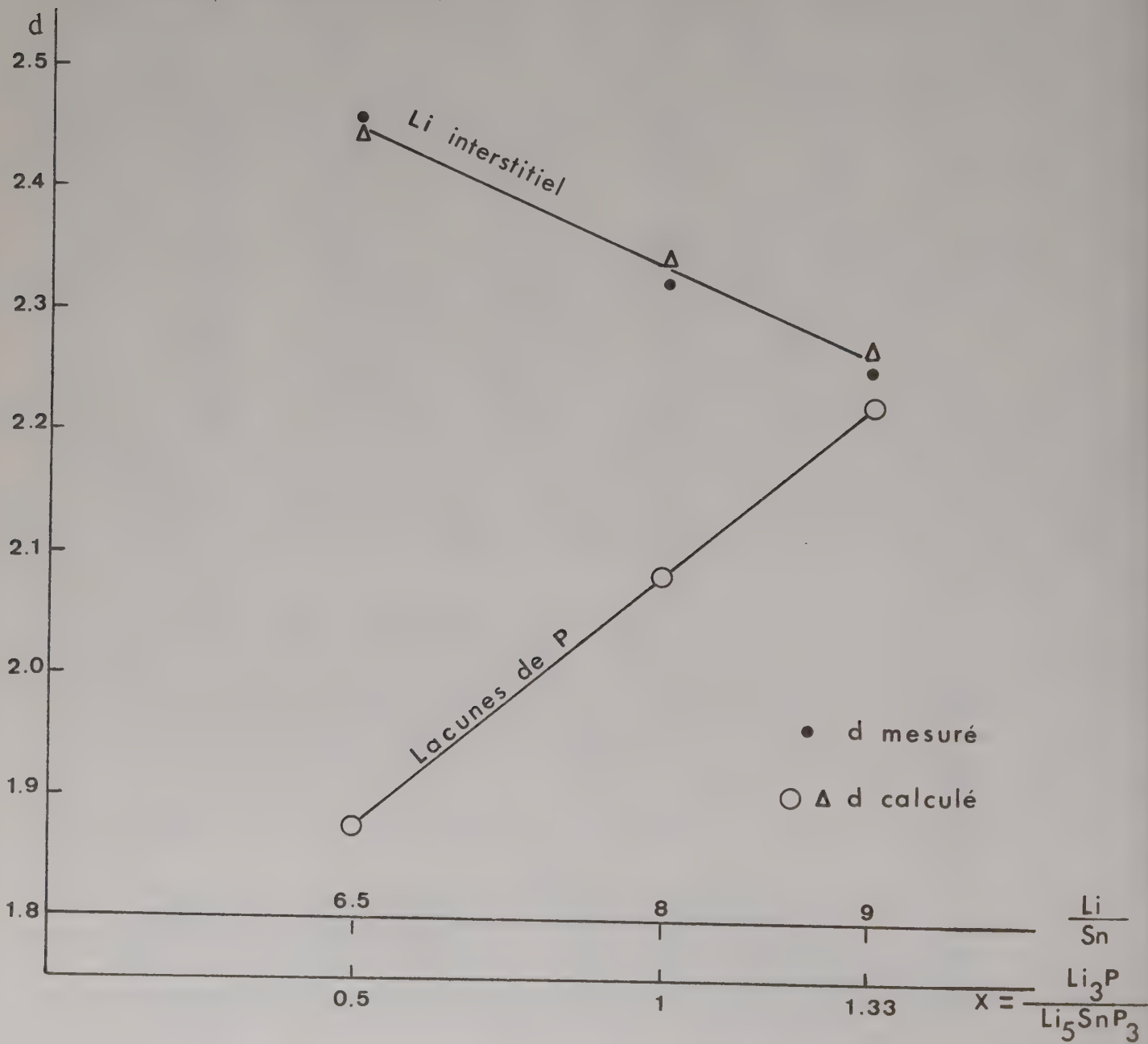
Diagramme de poudre de Li_8SnP_4

Etant donné le coefficient de diffusion très faible du Li, l'analyse radiocristallographique seule ne permet pas de mettre en évidence le remplissage progressif des sites octaédriques. En remarquant d'autre part que la phase Li_8SnP_4 peut être considérée comme une solution solide de 2 composés de type A_2B et A_3B (Li_5SnP_3 et Li_3P) celle-ci est susceptible de présenter une non-stoechiométrie soit par excès d'anions, soit par défaut de cations.

Les mesures de densités portées à la figure et au tableau suivants permettent de confirmer la présence de lithium interstitiel dans le réseau de Li_5SnP_3 et de suivre ainsi le remplissage progressif

des sites octaédriques. Il s'agit donc d'une non-stoechiométrie par excès de cations, la matrice des phosphores restant inchangée. La formule globale de ces composés serait donc $(\text{Li}, \text{Sn}, \square)_{12}\text{P}_4$.

Formule	Formule ramenée à P_4	$\frac{\text{Li}+\text{Sn}}{\text{P}}$	d calculé Li interstitiel	d calculé Lacunes de P	d mesuré
$\text{Li}_{6.5}\text{SnP}_{3.5}$	$\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$	2,14	2,450	1,87 ₅	2,45
Li_8SnP_4	Li_8SnP_4	2,25	2,330	2,07 ₇	2,32
$\text{Li}_9\text{SnP}_{4,35}$	$\text{Li}_{8,31}\text{Sn}_{0,925}\text{P}_4$	2,31	2,262	2,221	2,26



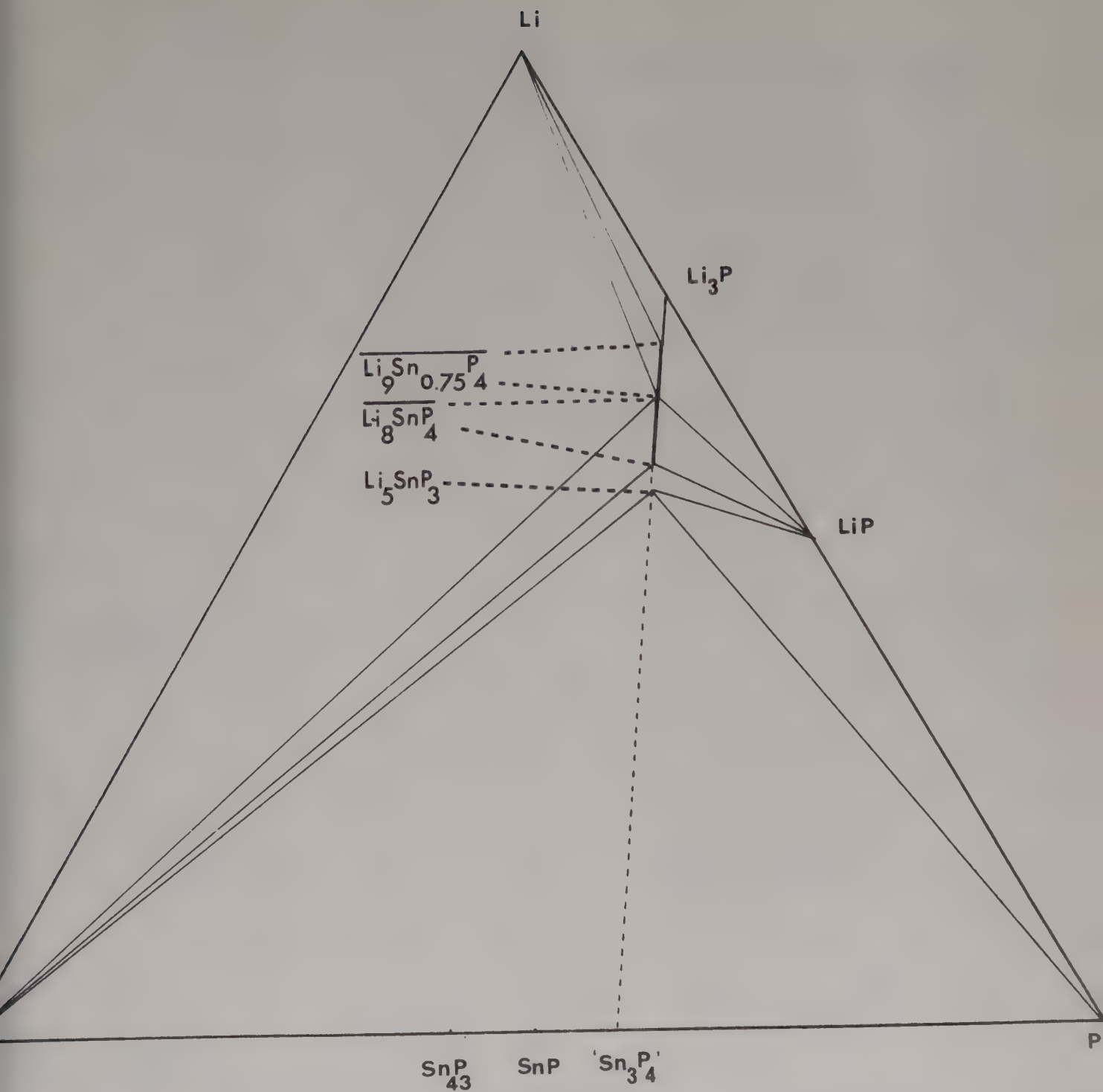


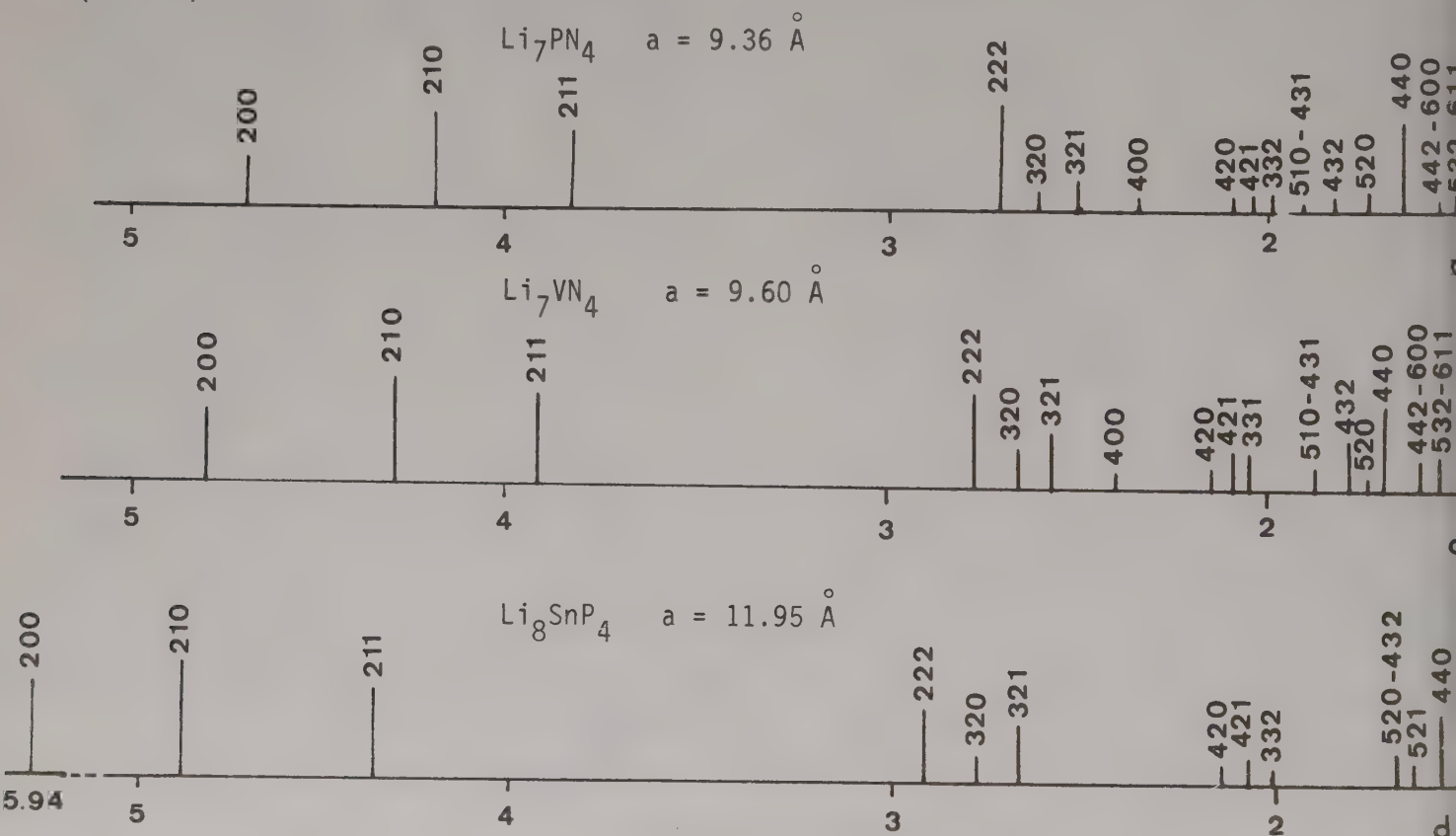
DIAGRAMME TERNAIRE

- Li-Sn-P -

II - Résultats de la diffraction X

La phase $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ cristallise dans le système cubique avec un paramètre double de celui de Li_5SnP_3 , ce qui nous a amenés à envisager l'existence, dans cette phase, d'un arrangement ordonné des cations, du même type que celui observé dans les phases analogues de formule générale $(\text{Li}, \text{M}, \square)_{12} \text{X}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ti}, \text{V}$ et $\text{X} = \text{P}, \text{As}$) (4) (74), où ce sont les atomes M qui s'ordonnent toujours sur les sites tétraédriques.

La similitude des diffractogrammes de $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ avec ceux des nitrures analogues Li_7PN_4 (75) et Li_7MnN_4 (76), (figure ci-dessous), nous a permis d'indexer ces clichés dans le même groupe d'espace : $\text{P}\bar{4}3\text{n}$ (n° 218).



Pour réaliser un sous-réseau cationique ordonné, on dispose dans ce groupe de 2 types de sites : sites tétraédriques et sites octaédriques. Comme la maille structurale de $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ est réalisée dans tous les cas, à l'aide d'un empilement CFC de 32 atomes de P, il y aura par conséquent 64 sites tétraédriques et 32 sites octaédriques.

a) Sites tétraédriques

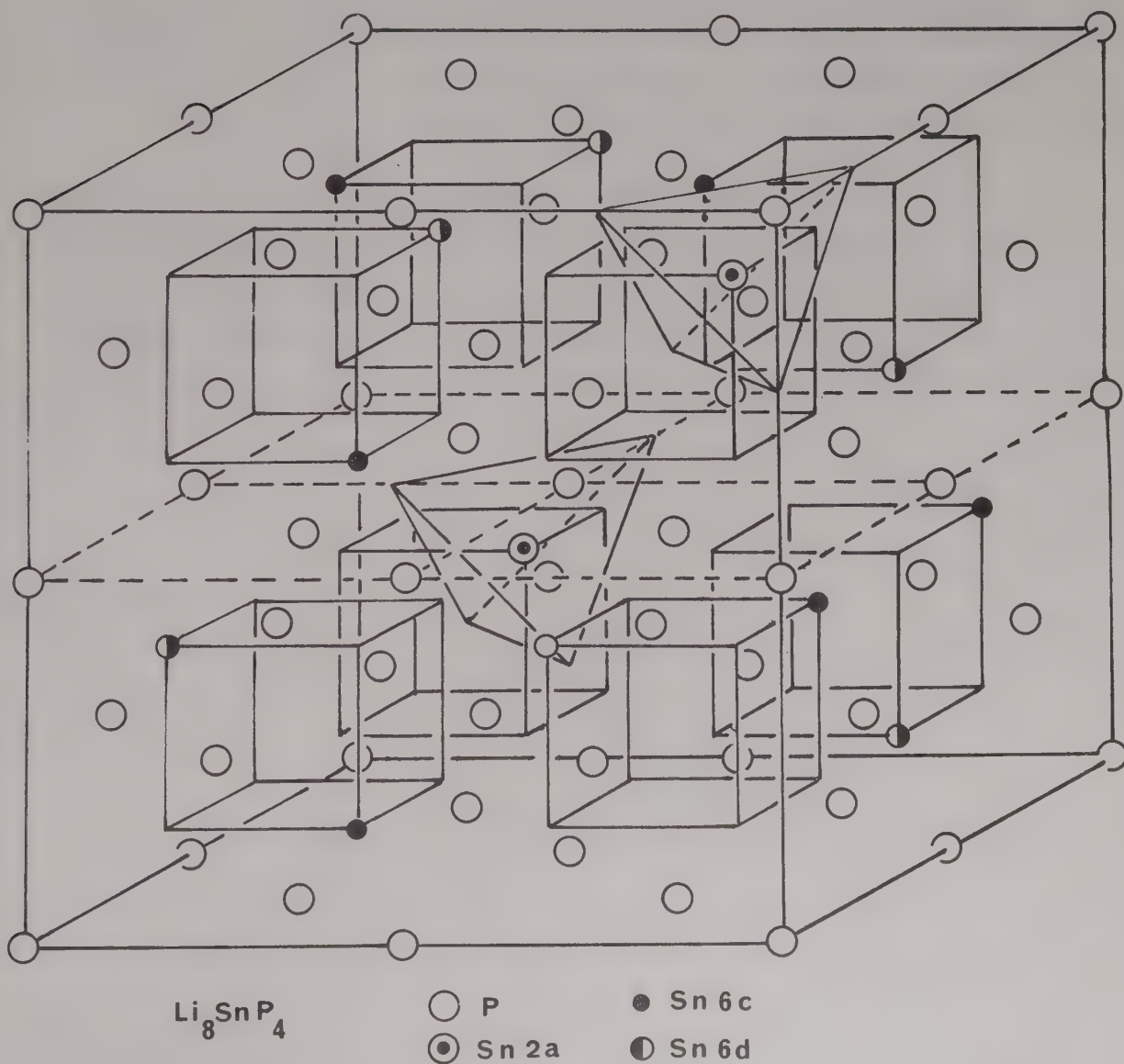
$$\begin{aligned} & \underline{2a} (0, 0, 0) ; \underline{6b} (0, 1/2, 1/2) ; \underline{6c} (1/4, 0, 1/2) \\ & \underline{6d} (1/4, 0, 1/2) ; \underline{8c} (x, x, x) \quad x = 1/4 ; \\ & \underline{12f} (x, 0, 0) \quad x = 1/4 ; \underline{24i} (x, y, z) \quad x = 0 \\ & y = 1/4 ; z = 3/4 \end{aligned}$$

Notons que, du fait de leur situation particulière sur les centres de symétrie, les sites 2a ont un environnement cubique.

b) Sites octaédriques

$$\begin{aligned} & \underline{8e} (x, x, x) \quad x = 1/8 \text{ et } \underline{24i} (x, y, z) \quad x = 3/8, y = 1/8, \\ & z = 0 \end{aligned}$$

Les sites 8e entourent les sites 2a alors que les sites 24i entourent les sites 6c et 6d.



Les calculs d'intensité ont montré qu'à la composition Li_8SnP_4 ($\text{Li}_{64}\text{Sn}_8\text{P}_{32}$), les 8 sites 2a et 6c sont totalement occupés par les atomes d'étain (figure précédente, p. 69). De part et d'autre de cette stoechiométrie par excès ou par défaut d'étain, il intervient soit un remplissage partiel des sites 6d ($\text{Li}_{7,44}\text{Sn}_{1,14}\text{P}_4$) soit une répartition incomplète (statistique) sur les sites 6c ($\text{Li}_{8,31}\text{Sn}_{0,92}\text{P}_4$).

Mais les calculs d'intensité ne concernent, en réalité, que les étains et les phosphores, la position cristallographique du lithium ne pouvant être déterminée par diffraction X. Si la stoechiométrie impose que celui-ci occupe en partie des sites octaédriques, comme dans Li_3Bi , il n'est pas possible de préciser si les sites 6c et 6d non occupés par Sn restent lacunaires ou accueillent du lithium. Il n'est pas certain, non plus, que celui-ci remplisse intégralement d'abord ces interstices tétraédriques et que les positions octaédriques ne soient concernées que par l'excès de lithium. Il est possible qu'une partie des lacunes octaédriques commence à être remplie avant la saturation des sites tétraédriques. Cette situation mixte se rencontre en effet dans d'autres phases non stoechiométriques, notamment UO_{2+x} et $(\text{Ca},\text{Y})\text{F}_{2+x}$ (77) (78).

Il est donc nécessaire de compléter les résultats de la diffraction X par d'autres méthodes. La spectrométrie Mössbauer a été choisie car, en précisant l'environnement électronique de l'étain, celle-ci est capable de nous renseigner sur la répartition du lithium entre les différents sites tétraédriques et octaédriques.

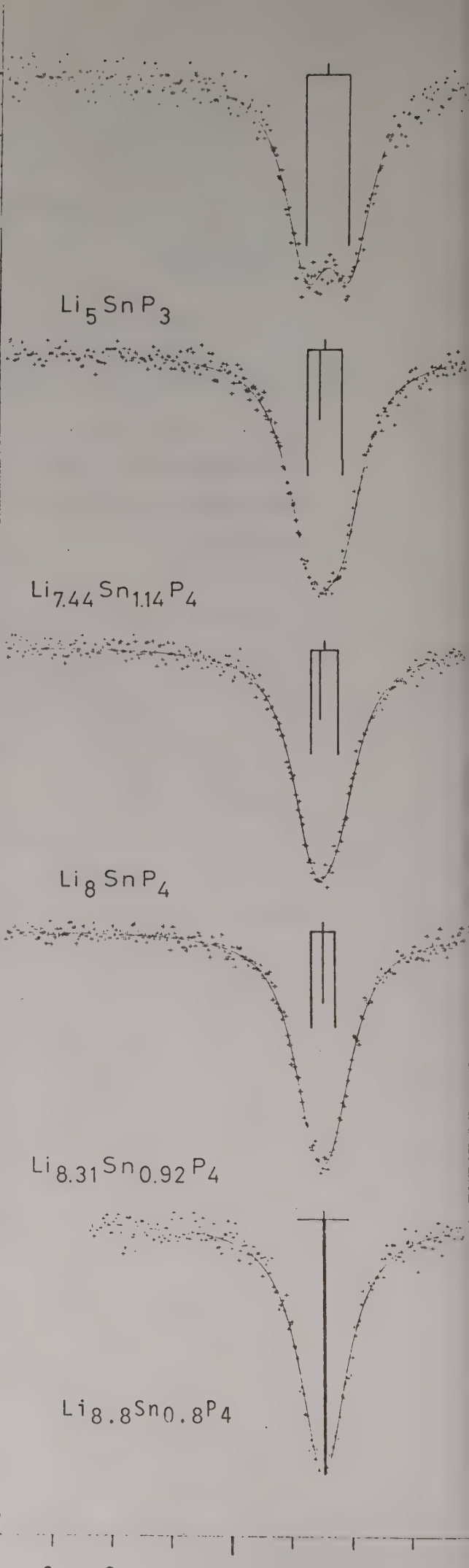
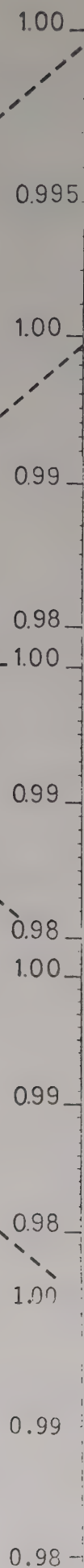
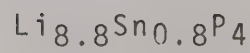
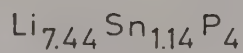
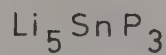
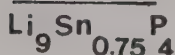
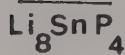
III - Résultats de la spectrométrie Mössbauer

L'étude Mössbauer de ces phases a été faite par J.P. MOTTE dans le laboratoire du Professeur N.N. GREENWOOD (52). Les spectres de la phase Li_8SnP_4 pour les 3 compositions suivantes : $\text{Li}_{7,44}\text{Sn}_{1,14}\text{P}_4$, Li_8SnP_4 et $\text{Li}_{8,31}\text{Sn}_{0,92}\text{P}_4$ qui correspondent aux limites de cette phase et à la composition Li_8SnP_4 sont représentés sur la figure page 72 et les données correspondantes sur le tableau ci-dessous.

Ces valeurs sont celles qu'on observe à $T = 100^\circ\text{K}$, c'est-à-dire à une température où le réseau est rigide. A l'aide des rayons X nous avons, par ailleurs, vérifié qu'à 120°K la structure de Li_8SnP_4 restait inchangée.

Phase	Déplacement isomérique δ		Effet quadруп. ΔE_q Sn 6c, 6d	Test du χ^2	
	Sn 2a	Sn 6c, 6d		1 seule lorentzienne	modèle proposé
$\text{Li}_{7,44}\text{Sn}_{1,14}\text{P}_4$	1,48	1,57	0,59	264	192
Li_8SnP_4	1,47	1,55	0,45	235	226
$\text{Li}_{8,31}\text{Sn}_{0,92}\text{P}_4$	1,53	1,53	0,37	243	217
Remarques	- mesuré par rapport à SnO_2 - incertitude absolue sur : 0,02 mm/s - incertitude relative δ_{2a} et $\delta_{6c,6d}$ pour une même phase : 0.01 mm/s		La résolution des spectres conduite avec comme contrainte : - 1 raie unique pour Sn2a - 1 doublet pour Sn 6c,6d chaque composante ayant la même largeur de raie	- Nombre de degrés de liberté : 252 pour 1 seule lorentzienne 251 pour le modèle proposé	

SPECTRE MOSSBAUER
à 100°K
des
3 PHASES



Observations générales

De l'ensemble de ces résultats, deux faits notables se dégagent :

- le degré IV des différents atomes d'étain est confirmé, d'une manière générale, par les différents déplacements isomériques δ .
- les Sn 2a sont nettement particularisés. Pour ces derniers sites, en effet, δ observé est, jusqu'à la composition Li_8SnP_4 , nettement plus petit.

D'autre part, en ce qui concerne les Sn 6c, 6d, on constate une diminution du déplacement isomérique δ , et de l'effet quadrupolaire ΔE_q , en allant vers les compositions les plus riches en lithium interstitiel.

Interprétation

a) Déplacement isomérique

L'interprétation de ces diverses caractéristiques a été faite d'abord par rapprochement avec les valeurs observées pour Li_5SnP_3 .

En effet, les valeurs très proches de δ pour Sn dans Li_5SnP_3 et Sn 6c, 6d dans $\text{Li}_{7,44}\text{Sn}_{1,14}\text{P}_4$ permet de conclure que les sites qui entourent ces derniers (sites 24 i) restent pratiquement libres. Dans ce cas, le lithium est inséré dans les sites 8e entourant les sites 2a, ce qui explique la diminution du déplacement isomérique dans ces sites.

Par ailleurs, si l'on fait l'hypothèse que les sites 6c et 6d sont occupés uniquement par les étains, il est possible de calculer la contribution des lithiums octaédriques à la diminution des déplacements chimiques pour les étains qu'ils entourent, aux diverses compositions étudiées. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant où les formules de ces compositions ont été ramenées à 32 phosphores.

Formule ramenée à 32 P	Remplissage des sites octa	Nbre moyen de Li autour de 1 Sn		Influence sur δ
		Sn 2a	Sn 6c,6d	
Li Sn P 59,5 9,12 32	8 Li dans <u>8e</u> 1,5 Li dans <u>24i</u>	4	0,062	.Influence de Li 24i négligeable pour 1 Li interstitiel autour de Sn 2a, diminution de δ de : $\Delta\delta = \frac{\delta_{2a} - \delta_{6c,6d}}{4} = -0,023 \text{ mm/s}$
Li Sn P 64 8 32	8 Li dans <u>8e</u> 6 Li dans <u>24i</u>	4	1 autour de 6c	δ calculé à partir de $\Delta\delta$: $1,57 - 0,023 = 1,547 \text{ mm/s}$ δ observé : 1,55 mm/s
Li Sn P 66,5 7,36 32	16,5 Li stat. sur <u>8e</u> et <u>24i</u>	2 autour de 2a et 6c		δ calculé : $1,57 - 0,045 = 1,525$ δ observé : 1,53

b) Effet quadrupolaire

De part et d'autre de la composition Li_8SnP_4 , où seuls les sites 2a et 6c sont totalement occupés par Sn, il est normal d'observer une augmentation de ΔE_q dans les phases relatives riches en étain ($\text{Li}_{7,44}\text{Sn}_{1,14}\text{P}_4$) où intervient un remplissage partiel de sites 6d (18%) qui provoquent une dissymétrie dans l'environnement des étains 6c, au niveau des étains seconds-voisins. En revanche, dans les compositions riches en lithium ($\text{Li}_{8,31}\text{Sn}_{0,92}\text{P}_4$), celui-ci se répartit d'une manière homogène autour des Sn et en particulier des Sn 6c (occupés statistiquement à 90 %). D'où la diminution de l'effet quadrupolaire observé dans ce cas.

Avec l'ensemble des résultats de la diffraction X et du Mössbauer, il est possible de proposer un modèle de structure de la phase non-stoechiométrique $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$.

— Les étains en 2a, responsables de l'ordre dans cette structure, s'entourent en premier des lithiums octaédriques 8e. La phase Li_8SnP_4 ne commence à paraître seule sur les clichés qu'à la stoechiométrie ($\text{Li/Sn} = 6,5$) qui correspond à la saturation des sites 8e ($\text{Li/Sn} = 6,10$).

— L'excès de lithium se répartit ensuite sur les sites 24i jusqu'à la composition Li_8SnP_4 . Les sites 6d sont alors exempts d'étain.

— Au-delà de cette composition, le remplissage progressif des interstices 24i doit provoquer des distorsions dans l'entourage des étains, car en plus des sites 6d vacants les sites 6c se vident progressivement, si bien qu'un réarrangement du réseau permettant une répartition plus uniforme des lithiums devient favorable. Ceux-ci sont finalement distribués statistiquement sur l'ensemble des sites octaédriques (8e et 24i).

La figure page 69 donne une représentation des étains 2a, 6c et 6d.

Phase $\overline{\text{Li}_9\text{Sn}_{0,75}\text{P}_4}$

Au-delà de la composition $\text{Li/Sn} = 9,75$, la phase révélée par analyse radiocristallographique a un cliché analogue à celui de Li_5SnP_3 avec le même groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (n° 225) et le même paramètre $a = 5,97 \text{ \AA}$.

Elle présente également un domaine d'homogénéité sur la ligne $\text{Li}_5\text{SnP}_3 - \text{Li}_3\text{P}$, l'apparition de la phase Li_3P en excès se faisant uniquement au-delà d'un rapport $\text{Li/Sn} = 14$. (fig. page 67).

Les densités mesurées pour 2 compositions caractéristiques : $\text{Li}_{11}\text{SnP}_5$ et $\text{Li}_{13}\text{SnP}_{5,66}$ respectivement 2,12 et 2,10, indiquent une non-stoechiométrie par insertion du lithium en excès dans les sites octaédriques libres de la structure (valeurs calculées = 2,11 et 2,09).

L'étude par spectrométrie Mössbauer de la composition $\text{Li}_{8,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_4$ ($\text{Li}_{11}\text{SnP}_5$) (figure page 72) à 100°K montre une raie dont la largeur est mieux résolue par une seule lorentzienne que par un doublet. L'effet quadripolaire est donc nul. Le déplacement isomérique observé à cette température est $\delta = 1,53 \text{ mm/s}$.

Interprétation

Une distribution statistique du lithium sur tous les sites octaédriques s'observe déjà dans la partie riche en lithium de la phase Li_8SnP_4 . Mais au-delà du rapport $\text{Li/Sn} = 9,75$, c'est-à-dire d'une occupation des sites 6c inférieure ou égale à 85 %, un réarrangement a lieu concernant l'ensemble du sous-réseau cationique, étain et lithium, et conduisant à une distribution plus symétrique des cations. On observe alors une structure analogue à celle de Li_5SnP_3 où l'excès de Li occupe statistiquement l'ensemble des sites octaédriques.

Le déplacement isomérique δ observé pour la composition $\text{Li}_{11}\text{SnP}_5$ peut d'ailleurs être calculé d'une manière analogue, à partir du même modèle que pour la phase Li_8SnP_4 . En effet, la composition de cette phase ramenée à P_4 s'écrit : $\text{Li}_{8,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_4$, ce qui montre qu'il y a 1,6 Li dans les 4 sites octaédriques, d'où le déplacement isomérique calculé de l'étain compte tenu du fait que chaque site tétra est entouré de 4 intensités octaédriques

$$\delta_{\text{calc}} = 1,57 - 1,6 \times 0,023 = 1,53 \text{ mm/s}$$

(valeur observée $\delta = 1,53 \text{ mm/s}$)

ce qui confirme encore le degré IV de l'étain dans cette phase.

D'autre part, remarquons que dans $\text{Li}_{8.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_4$ où la distribution des étains est pourtant la même que dans cette phase, on observe dans ce cas une absence d'effet quadrupolaire, alors que dans Li_5SnP_3 sa valeur est importante. Ceci s'explique par le fait que $\text{Li}_{8.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_4$ contient nettement moins d'étain (40 % en moins par rapport à Li_5SnP_3) par maille. Si bien que la probabilité devient faible (10 %) de rencontrer un étain premier-voisin, c'est-à-dire un atome dont la contribution à l'effet quadrupolaire est considérable. Le gradient de champ électrique existant dans cette phase provient alors uniquement de l'entourage dissymétrique formé par les lithiums autour des Sn. Comme ceux-ci sont distribués statistiquement dans cette structure, les atomes d'étain auront donc des entourages de lithium qui diffèrent très peu, et qui, sans être capables de donner un effet quadrupolaire observable, sont responsables de l'étalement de la raie Mössbauer. Celle-ci peut donc être considérée comme l'enveloppe de toutes les réponses données par des étains de même type, mais dont les environnements varient d'une manière continue.

D'autre part, comme chaque étain a une probabilité importante (75 %) d'avoir un étain second-voisin, on peut envisager que l'absence d'effet quadrupolaire vient de la disposition des lithiums interstitiels qui compensent partiellement le gradient de champ créé par les Sn second-voisins et de celle des atomes de phosphore qui forment écran.

. . .

Etude par RMN des phases $\text{Li}_{8+4x}\text{Sn}_{1+x}\text{P}_4$

Réseau rigide

L'existence de 2 types d'environnement pour les lithiums dans la phase Li_8SnP_4 , et dont la radiocristallographie est incapable de donner les proportions de remplissage, a pu néanmoins être étudiée grâce à la spectrométrie Mössbauer (52). Cependant, en concernant uniquement les atomes d'étain, cette technique ne met en valeur les lithiums que d'une manière indirecte.

Il est intéressant dans ces conditions de faire appel à d'autres méthodes atteignant directement ces derniers. Nous avons alors entrepris une étude par R.M.N. de ^7Li pour les phases $\text{Li}_{8+4x}\text{Sn}_{1+x}\text{P}_4$, car cette technique peut permettre de distinguer les différents types de lithium dans chaque structure, et déterminer l'importance de leurs populations.

Résultats et interprétation de la R.M.N. de ^7Li

Nous avons effectué par une méthode d'impulsions la R.M.N. de ^7Li dans les phases $\text{Li}_{8+4x}\text{Sn}_{1+x}\text{P}_4$ aux compositions déjà étudiées par effet Mössbauer :

Phase Li_8SnP_4	$\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$	(x = 0.14)
	Li_8SnP_4	(x = 0)
	$\text{Li}_{8.32}\text{Sn}_{0.92}\text{P}_4$	(x = -0.08)
Phase $\text{Li}_9\text{Sn}_{0.75}\text{P}_4$	$\text{Li}_{8.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_4$	(x = -0.2)
	$\text{Li}_{9.2}\text{Sn}_{0.7}\text{P}_4$	(x = -0.3)

L'observation de la libre décroissance de la magnétisation permet d'atteindre le second moment (79) de la courbe d'absorption donc d'évaluer les interactions dipolaires dans ces phases.

La faible largeur de raie pour les spectres enregistrés à l'ambiante pour Li_8SnP_4 et $\text{Li}_{8.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_4$ indique une diffusion du lithium dans le réseau. La figure page 80 montre par exemple les spectres observés à l'ambiante, dans les mêmes conditions de résonance et à la même échelle, pour Li_8SnP_4 et Li_5SnP_3 . La largeur de raie normale en absence de diffusion est celle de Li_5SnP_3 .

En diminuant la température, cette raie s'élargit. Aux basses températures (environ 160°K), le lithium ne diffuse plus : le réseau est alors rigide. Ceci permet la détermination des caractéristiques du réseau rigide ainsi que l'étude de la diffusion du lithium dans le domaine de température où celui-ci diffuse.

A - Caractéristiques du réseau rigide

Dans le cas du réseau rigide, le second moment $\langle \Delta w^2 \rangle$ de la raie de résonance non saturée est déterminé par la dérivée seconde de la décroissance libre, $G(t)$, au temps $t = 0$.

Dans la région où la décroissance libre coïncide avec une gaussienne, on utilise l'approximation $\frac{G(t)}{G(0)} = \exp(-\langle \Delta w^2 \rangle \cdot t^2/2)$.

1. Phase Li_5SnP_3

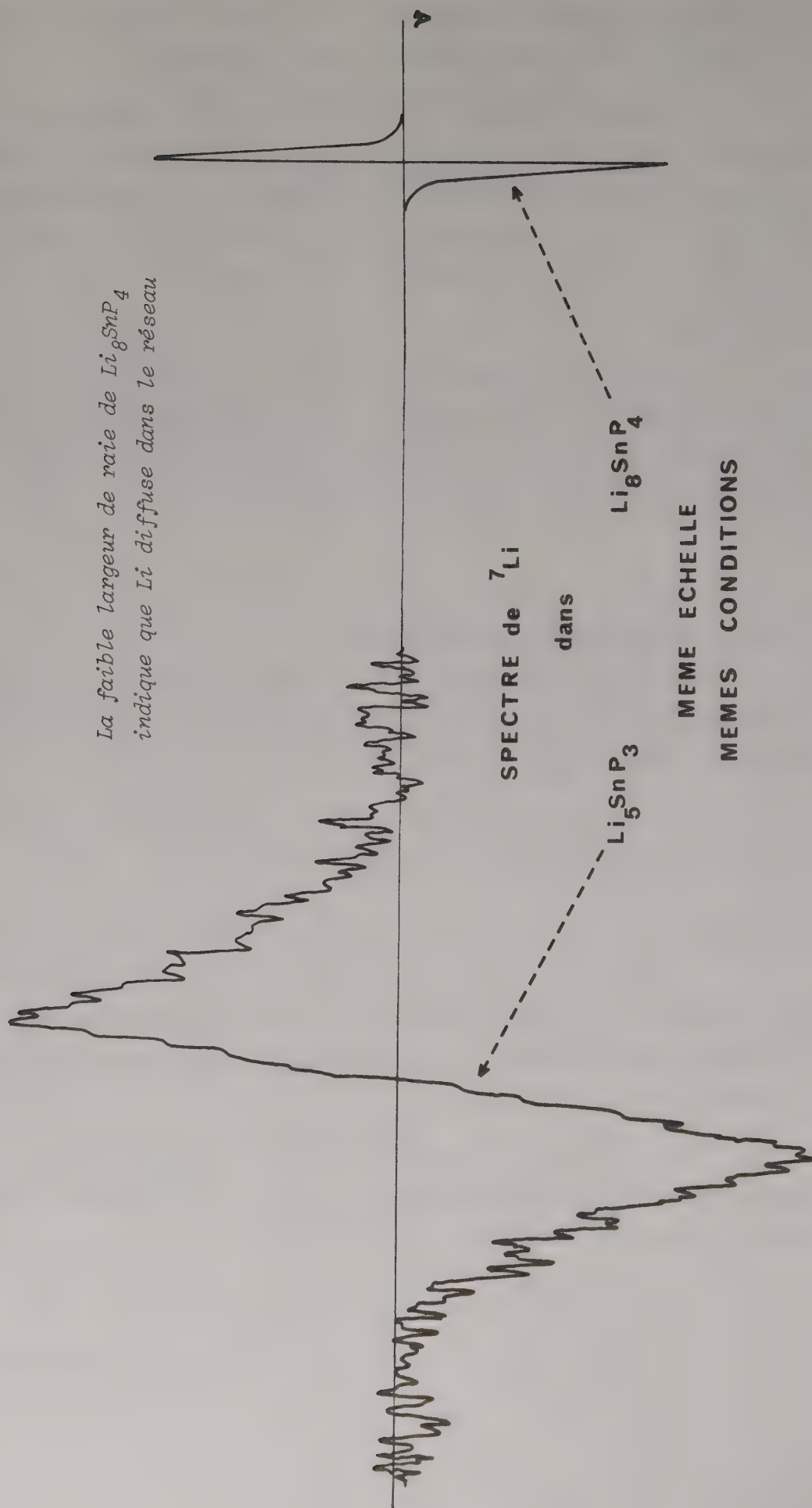
Le réseau dans ce cas est rigide à la température ambiante, la courbe représentant la libre décroissance est représentée par une seule gaussienne (figure page 81), ce qui confirme l'existence d'un seul type de site pour les lithiums.

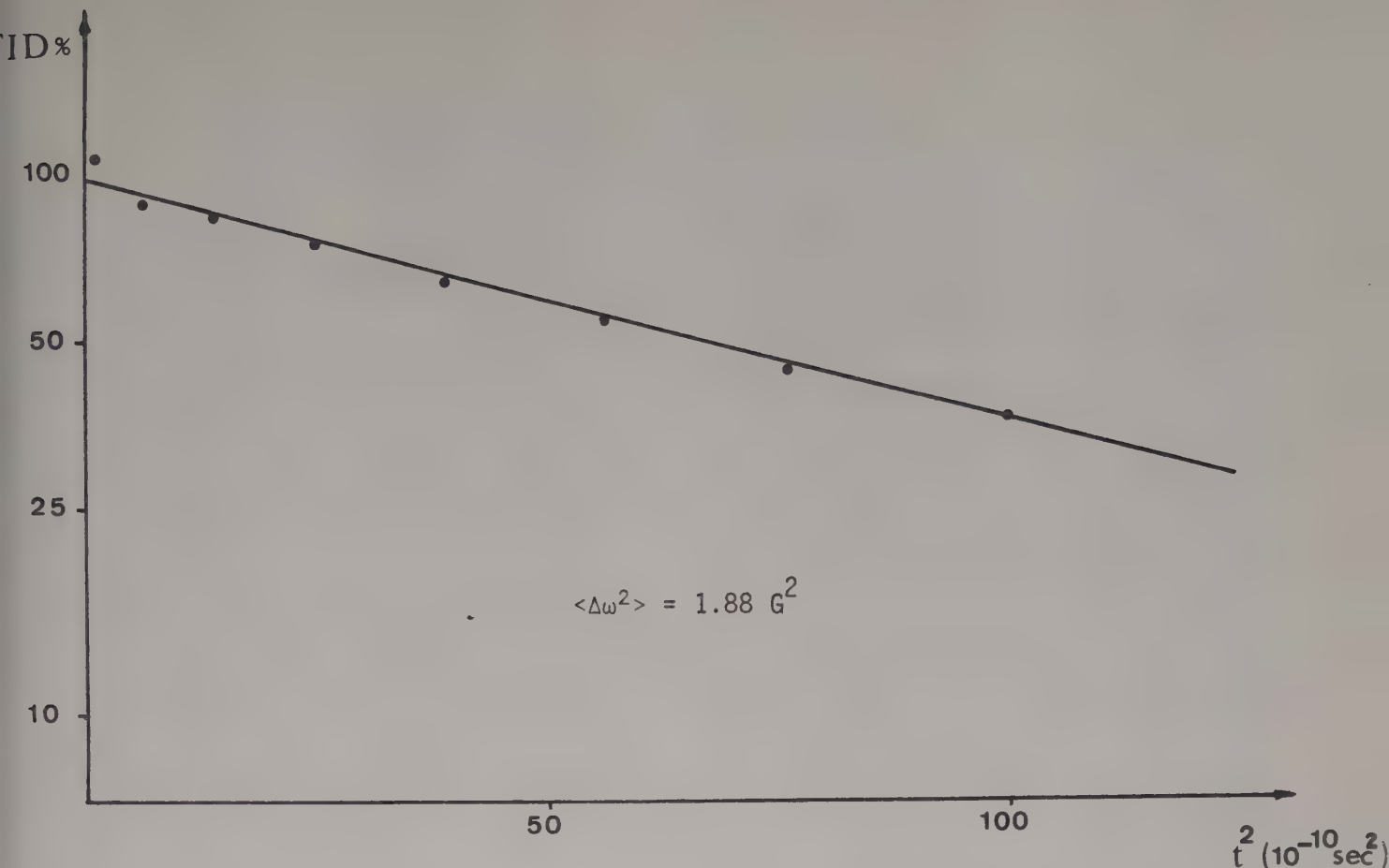
Le second-moment observé est : $\langle \Delta w^2 \rangle = 1,9 \pm 0,2 \text{ G}^2$. Par détermination directe du second-moment sur la courbe de dispersion, c'est-à-dire par une méthode distincte, on trouve :

$$\langle \Delta w^2 \rangle = 1.53 \text{ G}^2$$

Il est possible, par ailleurs, de calculer le second-moment à

*La faible largeur de raie de Li_8SnP_4
indique que Li diffuse dans le réseau*





- Li_5SnP_3 - Réseau rigide

partir de la formule de Van Vleck, dans le cas d'une poudre :

$$\langle \Delta \omega^2 \rangle = k_j \sum_k r_{jk}^{-6} + \sum_l k_l r_{jl}^{-6} \quad \text{où } k_j = \frac{3}{5} \gamma_j^4 \hbar^2 I_j (I_j + 1)$$

$$k_l = \frac{1}{15} \gamma_j^2 \gamma_s^2 \hbar^2 I_s (I_s + 1)$$

Les indices k et l sont affectés respectivement aux noyaux de même espèce et d'espèces différentes du noyau résonnant j .

k_j et k_l sont des constantes ; r_{jk} et r_{jl} les distances interatomiques entre le noyau j (de lithium) pour lequel on calcule $\langle \Delta \omega^2 \rangle$ et les autres atomes.

Si r_i est exprimé en Å et la contribution ${}^7\text{Li}$ - ${}^7\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$ - ${}^{31}\text{P}$ au second-moment exprimée en Gauss-carré, les constantes k_i ont alors les valeurs suivantes (cf. Annexe) :

$$k_{\text{Li-Li}} = 268 \quad \text{et} \quad k_{\text{Li-P}} = 25,9$$

Dans Li_5SnP_3 , les lithiums forment un sous-réseau cubique simple avec des distances Li-Li de $a/2 = 2.99 \text{ Å}$. Compte tenu de la répar-

tition de 6,67 Li sur les 8 sites, on aura un second-moment théorique :

$$\langle \Delta\omega_{th}^2 \rangle = 3. G^2$$

L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales peut provenir de l'existence d'un effet quadrupolaire.

En effet, la spectrométrie Mössbauer avait déjà révélé l'existence dans Li_5SnP_3 d'un gradient de champ électrique au niveau des étains. Celui-ci est dû à la dissymétrie de distribution des charges, nécessairement introduite par une répartition statistique sur le même type de site de 2 cations différents Li et Sn.

Cette même dissymétrie fait apparaître, de la même façon, un gradient de champ électrique au niveau des lithiums. Ceci est visible sur la droite représentant la libre décroissance (figure page 81), dont les points ne sont pas parfaitement alignés, également sur la courbe de dispersion (figure page 80), dont la forme est modulée par l'existence d'un effet quadrupolaire.

L'existence de 2 types de sites nettement distincts aurait conduit à l'apparition de satellites sur cette courbe de dispersion (figure page 80) (comme dans Li_3P (80) par exemple). Ici, seule la forme de la courbe est modifiée car celle-ci contient la contribution de l'ensemble des lithiums du même type, mais dont les environnements varient du fait de leur répartition statistique.

La détermination du second-moment par la formule de Van Vleck tient compte uniquement des interactions dipolaires. Lorsqu'il y a un effet quadrupolaire, les valeurs ainsi calculées sont toujours des valeurs par excès (79).

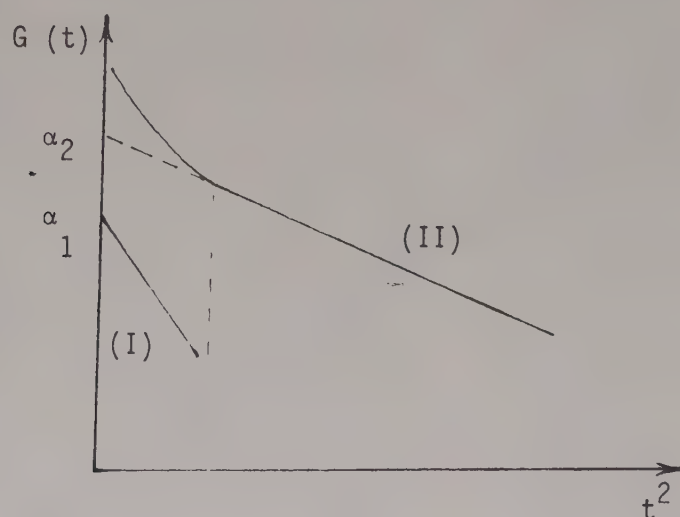
C'est la raison pour laquelle on observe dans Li_5SnP_3 un second-moment expérimental plus faible que celui calculé.

Cependant, malgré l'interprétation rendue plus difficile par la présence d'effet quadrupolaire, l'ensemble de ces résultats est compatible avec la conclusion suivante.

Un seul type de site dans Li_5SnP_3 est occupé statistiquement à la fois par les étains et les lithiums : les sites tétraédriques.

2. Phase $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$

Pour $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$, aux basses températures où le réseau est rigide, la décroissance libre portée en fonction du carré du temps sur un diagramme semi-logarithmique donne les courbes représentées sur les figures page 84, 85 et 86. Ces courbes sont du type suivant :



La courbe représentative de la libre décroissance (FID) s'interprète alors comme la superposition de deux gaussiennes (1) et (2) formées par les parties rectilignes :

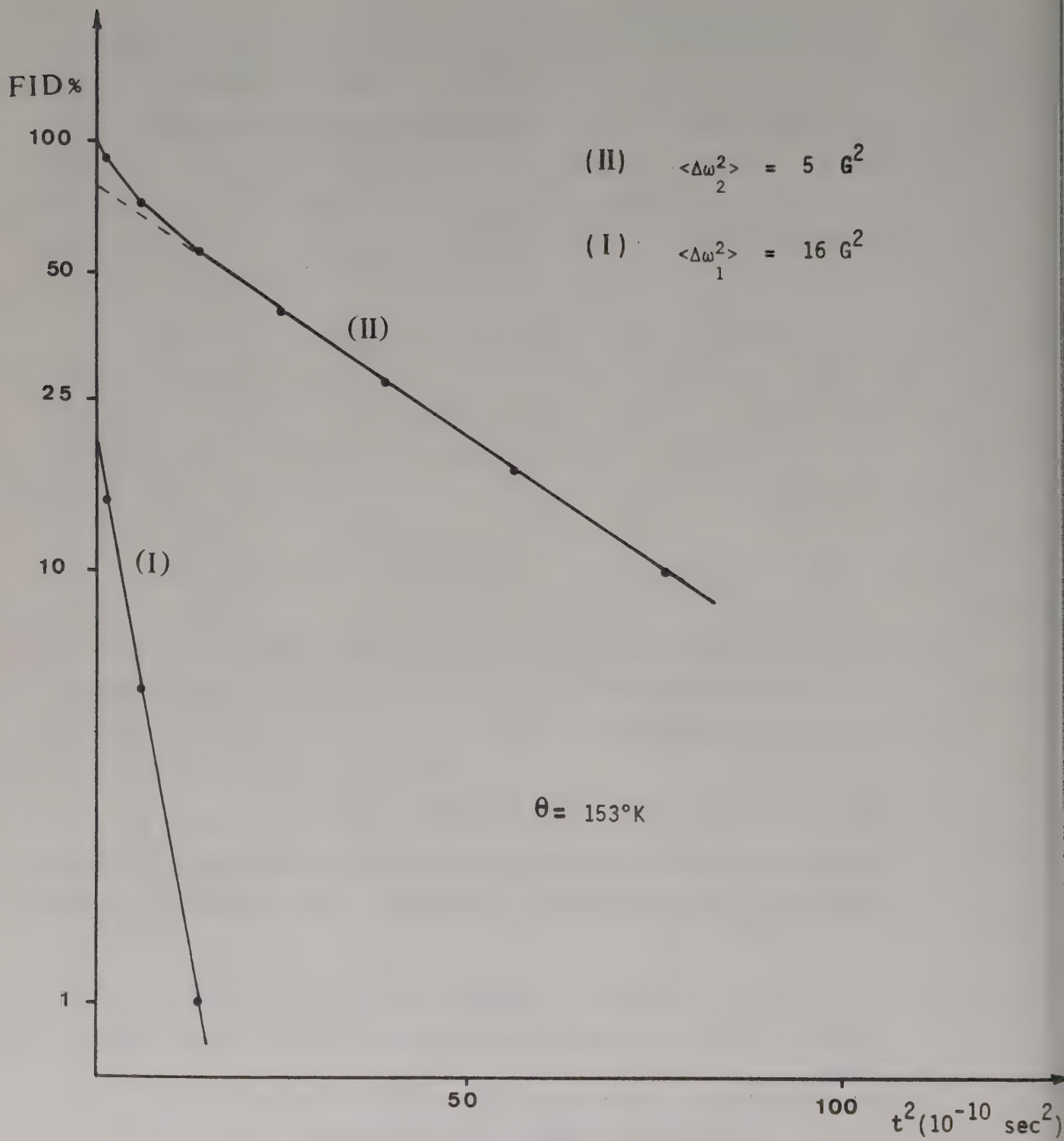
$$\frac{G(t)}{G(0)} = \alpha_1 \exp(-\langle \Delta\omega_1^2 \rangle t^2/2) + \alpha_2 \exp(-\langle \Delta\omega_2^2 \rangle t^2/2)$$

Chacune des pentes de ces 2 gaussiennes sera donc reliée à un second-moment. La valeur de ce second moment est déterminée par les interactions dipolaires Li-Li ; Li-Sn et Li-P.

L'existence de 2 seconds-moments distincts traduit donc d'une manière directe la présence dans le réseau de $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$, de 2 types de lithium.

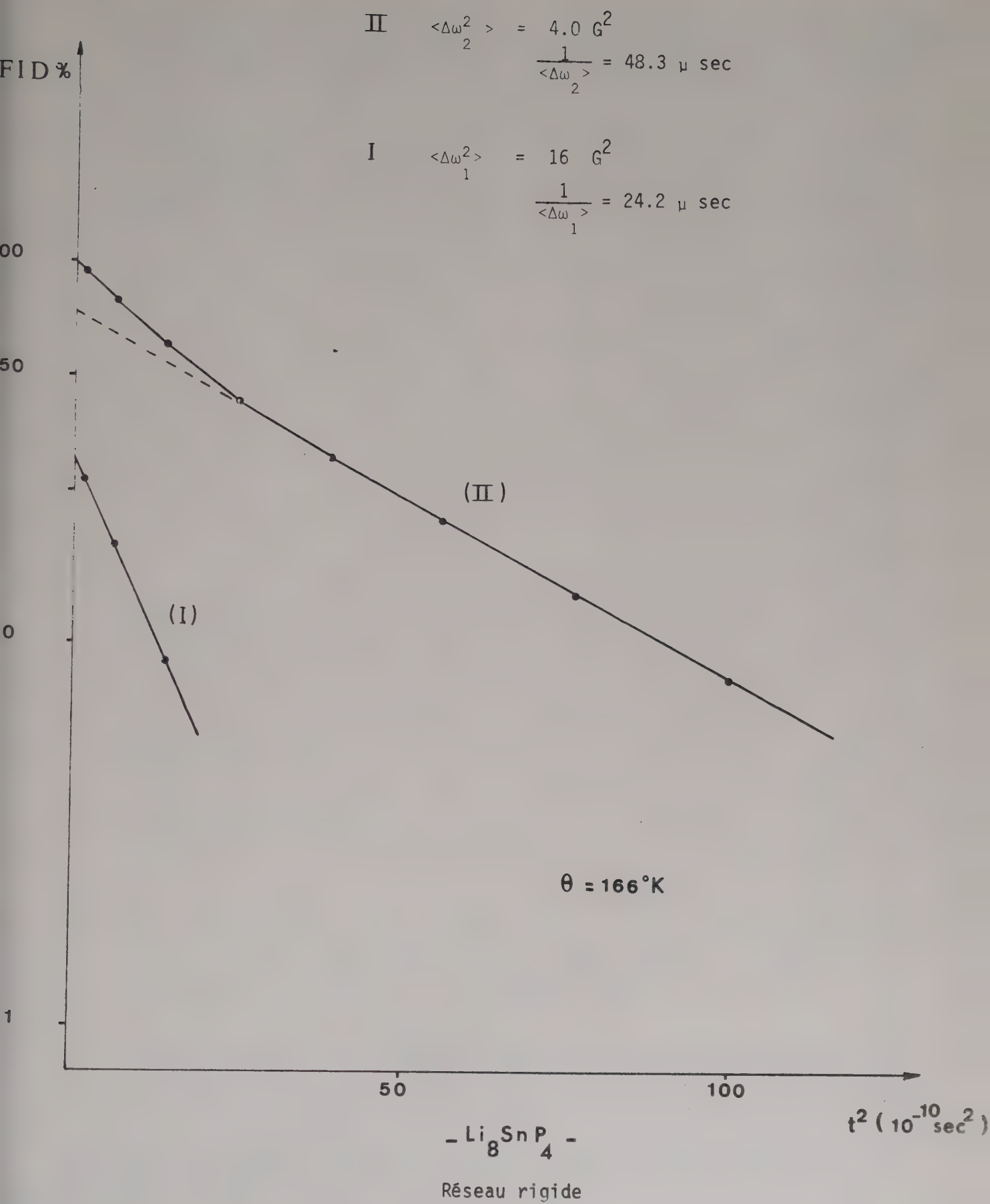
On peut ainsi définir un second-moment pour chacun des 2 sites :

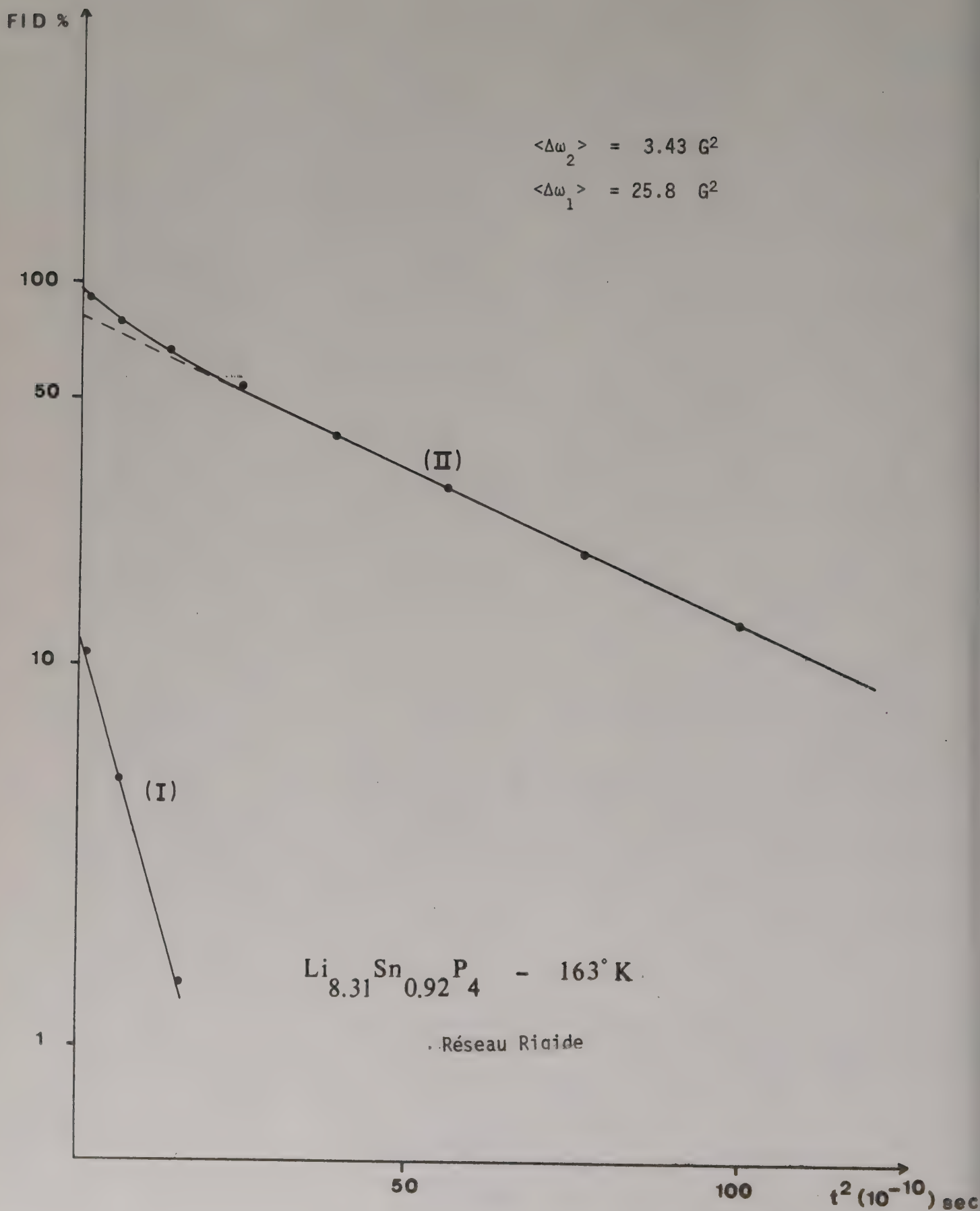
$$(\Delta\omega_1)^2 \text{ et } (\Delta\omega_2)^2$$



- $\text{Li}_{7.44}\text{Sn}_{1.14}\text{P}_4$ -

Réseau rigide





$\langle \Delta\omega_1^2 \rangle$ se rapporte aux lithiums octaédriques, et $\langle \Delta\omega_2^2 \rangle$ aux lithiums tétraédriques. Les valeurs observées sont portées sur le tableau suivant.

Composition Li _{8+4x} Sn _{1+x} P ₄ Second Moment	x = 0.14 Li _{7.44} Sn _{1.14} P ₄	x = 0 Li ₈ SnP ₄	x = -0.08 Li _{8.32} Sn _{0.92} P ₄
$\langle \Delta\omega_1^2 \rangle$ Li OCTA en G ²	40	16	25.8
$\langle \Delta\omega_2^2 \rangle$ Li TETRA en G ²	5	4	3.4

Si l'on tient compte des taux de remplissage des sites tétraédriques déjà déterminés au Mössbauer (50 atomes de Li sur 64 sites), et en supposant que le reste des lithiums se répartit statistiquement sur les sites octaédriques, on obtient les taux de remplissage suivants :

Possibilité d'occupation des sites TETRA	Li _{7.44} Sn _{1.14} P ₄ 0,782	Li ₈ SnP ₄ 0,782	Li _{8.32} Sn _{0.92} P ₄ 0,782
Possibilité d'occupation des sites OCTA	0,297	0,437	0,515

Ceci posé, le calcul des seconds-moments pour les lithiums en TETRA et OCTA est possible dans l'hypothèse où ceux-ci occupent les positions idéales (cf. Annexe).

Second moment en G ²	Li _{7.44}	Li ₈ SnP ₄	Li _{8.32}
OCTA	6.31	6.32	6.32
TETRA	3.99	4.53	4.82

Il est important de remarquer ici que ces valeurs sont celles obtenues, dans le cas d'une répartition statistique des lithiums TETRA et OCTA placés sur leurs sites idéaux.

On ne peut demander un accord quantitatif à un modèle aussi simplifié, mais seulement de montrer que la distribution des lithiums est certainement plus compliquée et leur position décalée par rapport au site idéal. De là vient l'écart entre les valeurs observées et calculées.

Ceci confirme les résultats de l'effet Mössbauer qui avait déjà montré que les lithiums étaient nettement particularisés : jusqu'à la composition Li_8SnP_4 , ces sites 8e sont saturés.

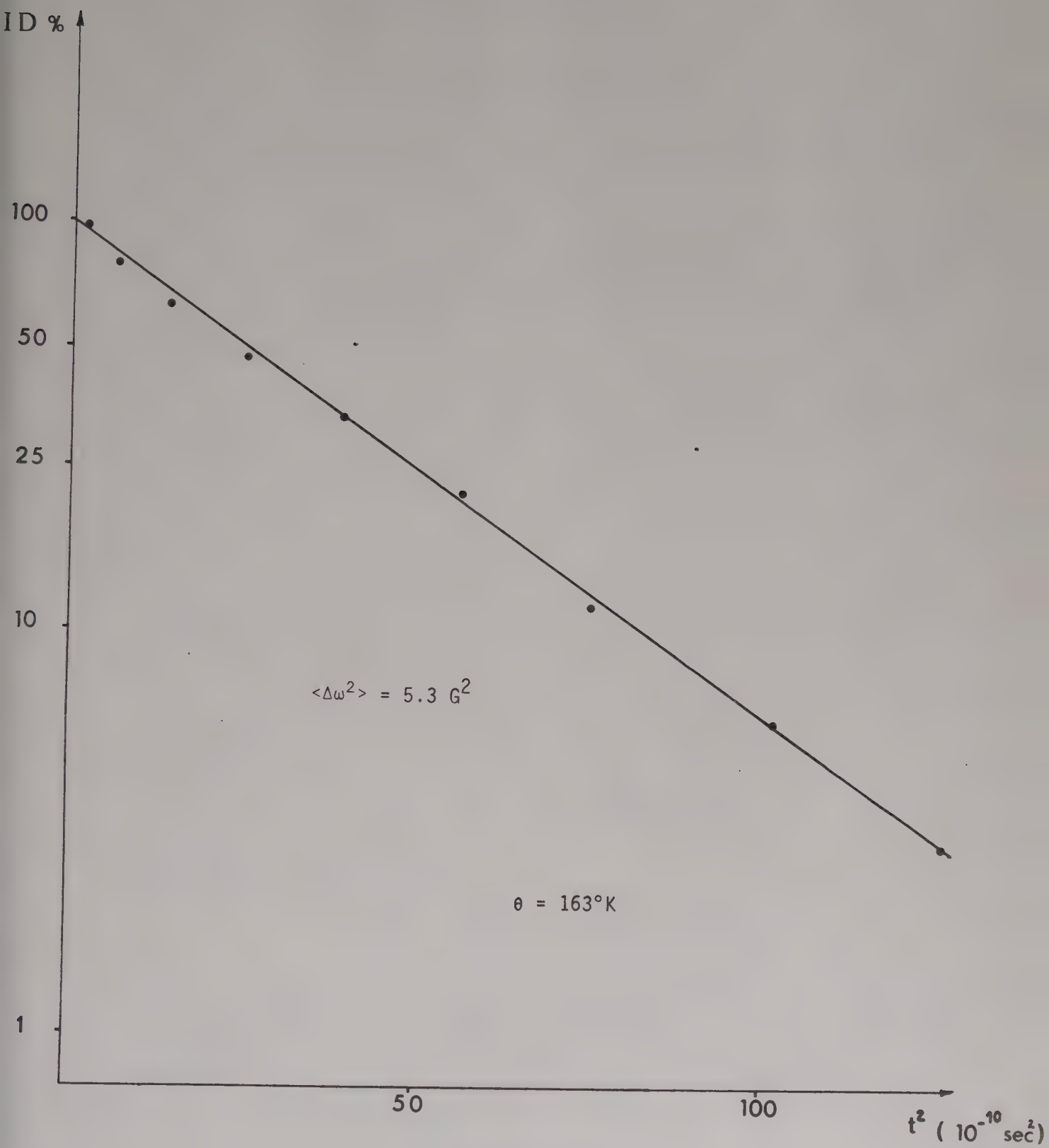
On peut envisager que ces lithiums 8e ont tendance à revenir vers la position idéale en allant de $\text{Li}_{7.44}\text{SnP}_4$ à Li_8SnP_4 du fait du remplissage progressif des autres sites octaédriques. D'où la diminution du second-moment expérimental quand on passe de $\text{Li}_{7.44}\text{SnP}_4$ à Li_8SnP_4 . Au-delà de la composition Li_8SnP_4 , on sait que les sites 8e ne sont plus différenciés : la répartition des Li OCTA est uniforme sur l'ensemble des sites 8e et 24i. La densité de Li interstitiel est ainsi plus homogène, ce qui conduit à un second-moment observé plus faible.

En somme, compte tenu de la non-stoechiométrie dans ces phases, les valeurs relativement élevées des seconds-moments OCTA observés, semblent indiquer qu'il y a dans la structure des zones où les sites OCTA sont préférentiellement remplis, conduisant probablement à la formation d'amas (clusters), ce qui confirme le rôle particulier des sites 8e déjà observés par effet Mössbauer.

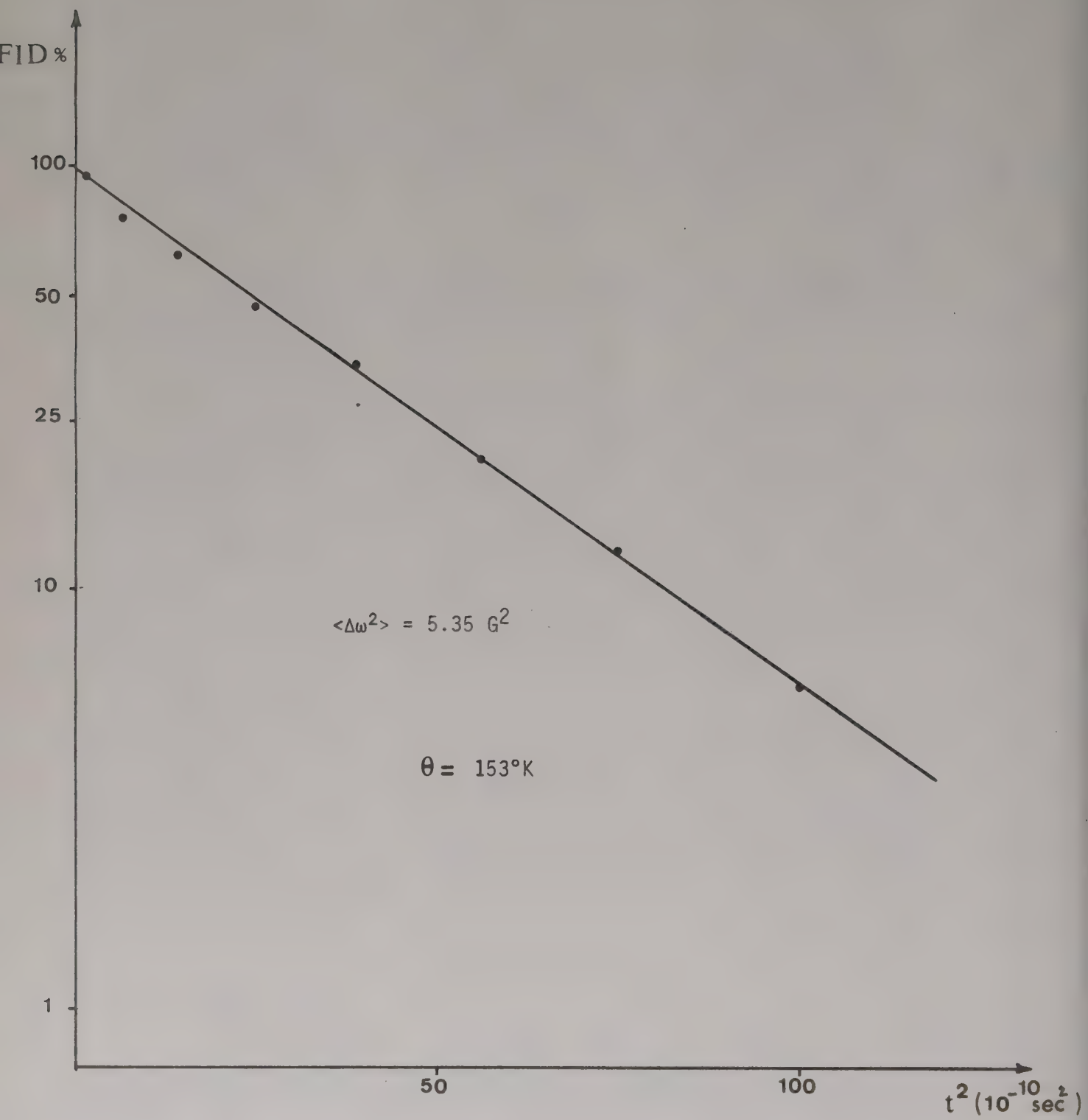
3. Phase $\text{Li}_9\text{Sn}_{0.75}\text{P}_4$

Pour les compositions étudiées : $\text{Li}_{8.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_4$ et $\text{Li}_{9.2}\text{Sn}_{0.71}\text{P}_4$, la courbe donnant la libre décroissance aux températures rigides est constituée par 1 seule gaussienne (figures pages 89 et 90).

Les seconds-moments observés sont :



- $\text{Li}_{8,8} \text{Sn}_{0,8} \text{P}_4$ -
Réseau rigide



$\text{Li}_{9,2}\text{Sn}_{0,7}\text{P}_4$

Réseau Rigide

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = 5,3 \pm 0,3 \text{ pour } \text{Li}_{8,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_4$$

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle = 5,4 \pm 0,3 \text{ pour } \text{Li}_{9,2}\text{Sn}_{0,79}\text{P}_4$$

Le second-moment observé peut être considéré comme la somme des contributions des lithiums en tetra et en octa (81) (82).

Si l'on fait l'hypothèse que les lithiums tetra et octa sont en position idéale et si on leur donne des taux d'occupation respectifs α et β , ces 2 coefficients sont tels qu'ils vérifient les 2 équations suivantes :

$$\frac{2\alpha}{2\alpha+\beta} (3,15 \alpha + 3,87 \beta + 0,37) + \frac{\beta}{2\alpha+\beta} (0,68 \beta + 7,74 \alpha + 0,24) = 5,3$$

$$8 \alpha + 4 \beta = 8,8$$

La première équation exprime l'égalité des seconds moments, observés et calculés ; la seconde explicite le bilan des lithiums dans le cas de la phase $\text{Li}_{8,8}\text{SnP}_4$ (cf. Annexe).

Les deux égalités conduisent à une équation du second degré en d'où l'on tire les taux de remplissages suivants :

$$\begin{cases} \alpha = 0,84 \\ \beta = 0,52 \end{cases} \text{ pour } \text{Li}_{8,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_4$$

Un système analogue conduit à :

$$\begin{cases} \alpha = 0,87 \\ \beta = 0,56 \end{cases} \text{ pour } \text{Li}_{9,2}\text{Sn}_{0,79}\text{P}_4$$

A l'aide des taux de remplissages ainsi déterminés, les seconds moments tétraédriques et octaédriques calculés dans les 2 cas sont les suivants :

$$\begin{cases} \langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{tetra}} = 5,02 \text{ G}^2 \\ \langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{octa}} = 5,47 \text{ G}^2 \end{cases} \text{ Li}_{8,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_4$$

Les valeurs correspondantes dans $\text{Li}_{9,2}\text{Sn}_{0,79}\text{P}_4$ sont :

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{tetra}} = 5,11 \text{ G}^2$$

$$\langle \Delta\omega^2 \rangle_{\text{octa}} = 5,64 \text{ G}^2$$

Compte tenu de la précision des mesures, ces valeurs sont en bon accord avec les seconds-moments mesurés. Celles-ci sont d'ailleurs assez proches entre elles, ce qui justifie, à posteriori, le fait de considérer le second-moment observé comme la résultante des contributions des 2 sous-réseaux tétraédriques et octaédriques (T et O).

Les formules détaillées des 2 phases étudiées s'écrivent alors :



Notons cependant qu'il ne faut accorder à ces calculs qu'une valeur approximative puisque, ici encore, il existe un effet quadripolaire. On ne retiendra donc, en définitive, de ce modèle que 2 résultats qualitatifs importants :

- a) Il est compatible avec la présence des lithiums dans leurs sites idéaux
- b) Les sites tétraédriques ne sont pas saturés, de telle sorte que le réseau comporte des lacunes à la fois tétraédriques et octaédriques.

Ceci rapproche ces phases de UO_{2+x} et $(\text{Ca},\text{Y})\text{F}_{2+x}$ où la diffraction des neutrons (78) a montré que le remplissage des sites tétraédriques s'accompagne toujours d'apparition de lacunes dans le réseau tétraédrique. Mais la situation est ici probablement plus simple car il semble — contrairement à UO_{2+x} — que le lithium ne soit pas déplacé par rapport aux positions idéales.

Etude par RMN des phases $\text{Li}_{8+4x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_4$

$$-0.4 < x < 0.3$$

Diffusion du lithium

Nous avons admis initialement que la relaxation était purement dipolaire et nous avons utilisé l'analyse récente de HENDRICKSON et BRAY (83). Les résultats obtenus sont tels qu'ils justifient l'emploi de cette méthode, comme le proposent ces 2 auteurs, la relaxation quadrupolaire du lithium diffusant étant faible du fait de son environnement quasi-sphérique. Elle peut donc être négligée.

Ces deux auteurs partent de l'hypothèse qu'une proportion f_B des noyaux résonnants est activée thermiquement et diffuse dans le réseau (noyaux B), tandis que les autres (fraction f_A) restent fixés sur leurs sites.

A chacun de ces deux sites correspond un temps de relaxation

$$T_{2A} = \frac{1}{A} \quad \text{et} \quad T_{2B} = \frac{1}{B}$$

(A et B : largeurs des raies lorentziennes).

Un échange rapide entre les deux états conduit à observer un T_2 moyen :

$$T_2 = \frac{1}{W} = f_A T_{2A} + f_B T_{2B}$$

Cette équation, à la base de l'analyse, est une relation intuitive. Mais elle peut être déduite des équations de BLOCH (79) dans le cas où il n'y a pas de déplacement chimique entre les noyaux A et B.

Comme la diffusion est un processus thermiquement activé, on peut écrire :

$$f_B = \exp(-E_A/k\theta)$$

où E_A est l'énergie d'activation. Comme $f_A + f_B = 1$, on est conduit à l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{1}{W} - \frac{1}{A} \right) = - \frac{E_A}{k\theta} + \ln \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A} \right)$$

(équation de HENDRICKSON et BRAY)

Elle montre que la variation de $\ln \left(\frac{1}{W} - \frac{1}{A} \right)$ en fonction de l'inverse de la température θ , est linéaire. La pente de cette droite donne l'énergie d'activation. L'ordonnée à l'origine $\ln \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A} \right)$ conduit aux valeurs de B.

B représente les interactions dipolaires résiduelles subies par un atome de lithium qui diffuse. La valeur de B dépend du processus de diffusion. Celle-ci sera d'autant plus faible que le chemin diffusionnel est plus long, puisqu'un parcours à longue distance tend à éliminer les interactions dipôle - dipôle.

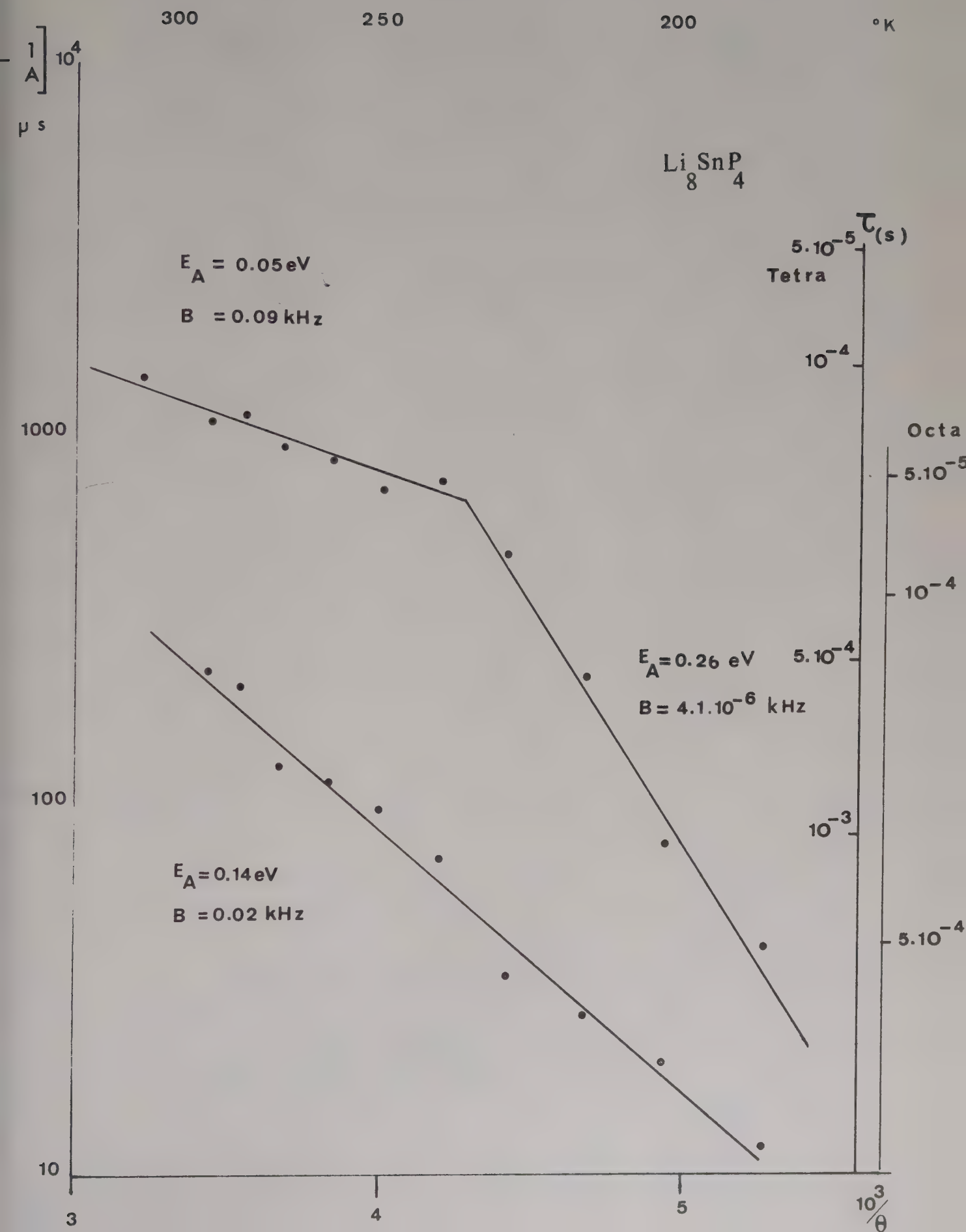
Par des méthodes d'impulsions, on détermine à chaque température θ , les temps de relaxation spin-spin $T_2 = \frac{1}{W}$. Sachant qu'au réseau rigide il correspond un temps $(T_2)_{\text{rigide}} = \frac{1}{A}$, les variations de $\ln \left(\frac{1}{W} - \frac{1}{A} \right)$ sont portées en fonction de $1/\theta$.

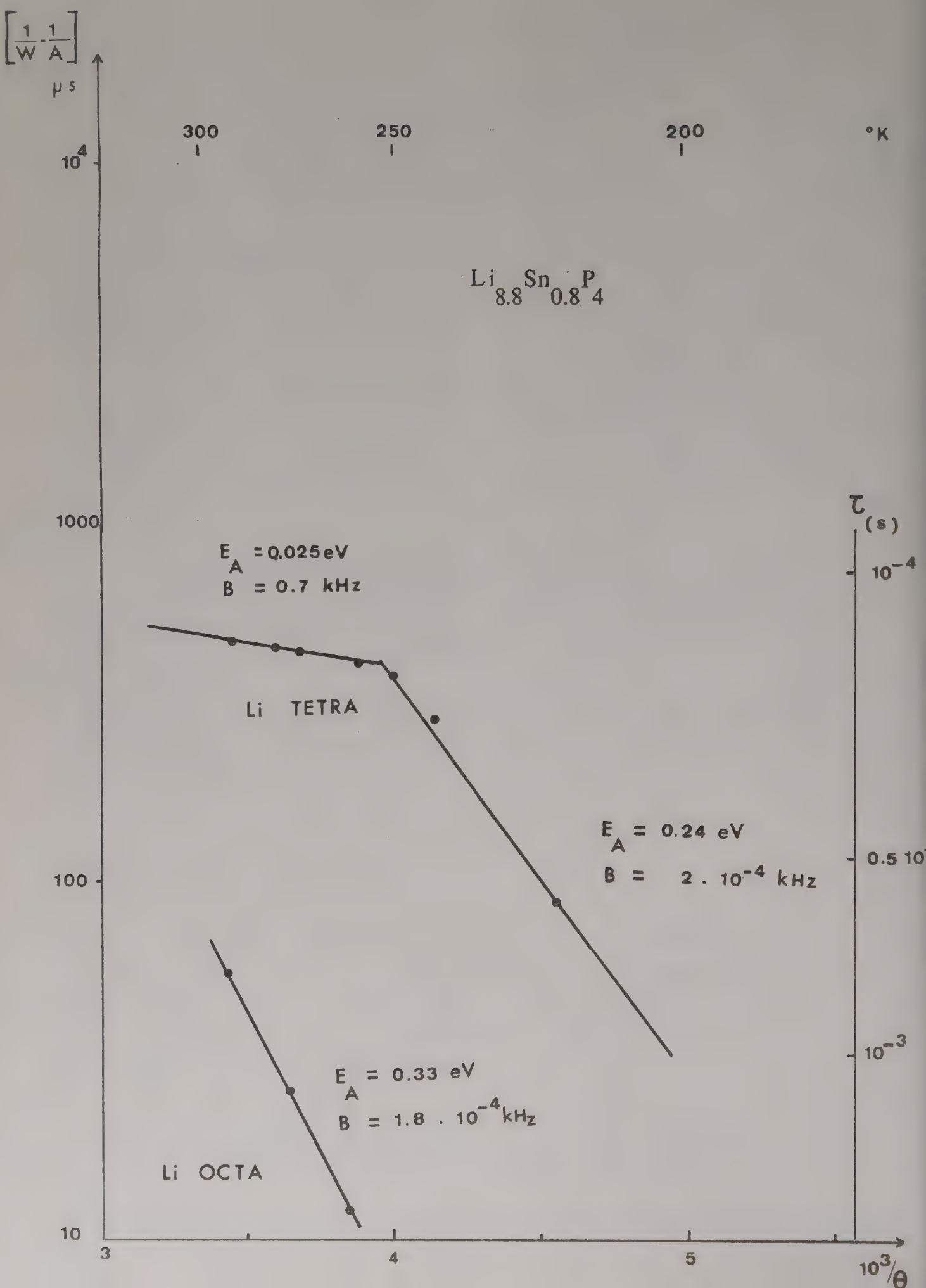
Les courbes obtenues sont portées sur les figures pages 95, 96. Ces courbes concernent les compositions caractéristiques des 2 phases : $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ et $\overline{\text{Li}_9\text{Sn}_{0.75}\text{P}_4}$.

Interprétation de la diffusion

Aussi bien dans $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ que dans $\overline{\text{Li}_9\text{Sn}_{0.75}\text{P}_4}$, le résultat essentiel est que les 2 types de lithiums TETRA et OCTA diffusent simultanément, dans le réseau où on observe deux temps de relaxation. C'est le fait de distinguer les 2 types de Li déjà dans le réseau rigide qui a rendu possible l'étude de la diffusion.

L'interprétation du phénomène de diffusion pose de délicats problèmes (84). Toutefois, on peut déjà en dégager les caractéristiques





suivantes :

1. En ce qui concerne la diffusion des Li TETRA, on constate un changement de pente dans les droites (fig. p. 95,96), ce qui indique un changement dans le processus de diffusion. L'étude par J.P. MOTTE et N.N. GREENWOOD (52), à l'aide de la spectrométrie Mössbauer de l'étain, de la diffusion du lithium dans ces phases indique également un changement dans le processus de diffusion à des températures égales. Cette étude a montré qu'il s'agit, en réalité, d'une température de transition concernant l'arrangement des lithiums : il y a là un passage de la structure partiellement ordonnée du réseau rigide à celle, totalement désordonnée, lorsqu'il y a diffusion.

2. Les énergies d'activation E_A (en eV) ainsi que les valeurs de B correspondantes en k Hz pour les sites OCTA et TETRA déduits des courbes (figures pages 95, 96) sont portées sur le tableau suivant :

Li_8SnP_4		$\text{Li}_{8,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_4$
Li OCTA	E_A 0,14	0,33
	B 0,02	0.02
Li TETRA H.θ	E_A 0,05	0,025
	B 0,09	0,07
Li TETRA B.θ	E_A 0,26	0,24
	B $0,4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$

On constate, d'après les valeurs données dans le tableau précédent, qu'il s'agit :

— d'une diffusion à courte distance pour les Li OCTA et Li TETRA à haute température ($\theta > 235^\circ\text{K}$)

— d'une diffusion à moyenne distance pour les Li TETRA à basse température ($\theta < 235^\circ\text{K}$).

Les caractéristiques diffusionnelles observées pour ces phases sont à rapprocher de celles de Li_3P étudiées par OSSMAN et SILVIDI (80) où l'on a :

$$E_A = 0,65 \text{ eV} \quad \text{et} \quad B = 4,46 \cdot 10^{-13} \text{ k Hz}$$

D'autre part, l'existence de 2 processus diffusionnels pour un même type de lithium a été observée par BRAY (83) dans les verres. Les énergies d'activation et les valeurs de B sont comparables avec les valeurs observées dans nos phases. Ceci est à rapprocher de la situation des Li TETRA dans nos composés.

D'autre part, on remarque que, pour les Li TETRA, le processus diffusionnel de plus grande énergie d'activation est celui qui apparaît à basse température ($E_A = 0,26 \text{ eV}$).

Or, du point de vue thermodynamique, c'est le processus de plus basse énergie qui devrait apparaître le premier. Ceci s'explique cependant en considérant l'énergie des lithiums. Celle-ci est suffisante pour qu'un parcours à longue distance soit déjà possible aux basses températures.

Au-delà d'une certaine température, ce processus à moyenne distance serait gêné par les vibrations de réseau. L'étude au Mössbauer de la diffusion par MOTTE et GREENWOOD (52) a montré que c'est essentiellement l'étain qui s'oppose au libre parcours des lithiums : à ces températures, en effet, le déplacement statique de l'étain devient notable (phénomène comparable à l'évolution de la conductivité métallique en fonction de la température). Au-delà de cette température, la RMN de ^7Li montre que la diffusion à moyenne distance ne peut plus avoir lieu. C'est celle à courte distance qui reste et qui a une énergie d'activation plus faible.

3. L'importance du phénomène de diffusion dans ces phases peut être estimée à partir des valeurs de τ , temps moyen entre 2 sauts successifs, qui est donc la durée de vie des lithiums sur chaque site.

Dans les solides, on parle de diffusion importante lorsque les valeurs de τ obtenues sont comparables à celles des liquides. Pour ces derniers, on observe en général des valeurs de τ de l'ordre de 10^{-12} s.

Pour la détermination des τ , nous utilisons les résultats de l'analyse de TORREY (85) qui permet d'obtenir ces valeurs à partir des temps de relaxation spin - spin T_2 . La formule de TORREY est :

$$\frac{1}{T_2} = 0,92 \gamma^2 \langle \Delta\omega^2 \rangle \tau \quad (\gamma : \text{rapport gyromagnétique de Li})$$

Cette formule est valable dans le domaine où T_2 varie exponentiellement en fonction de $1/\theta$.

Les durées de vie des lithiums sont de l'ordre de 10^{-4} s pour Li_8SnP_4 et $\text{Li}_{8,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_4$.

La diffusion est, par conséquent, quantitativement peu importante dans ces phases, c'est-à-dire qu'elle concerne en définitive un nombre relativement limité d'atomes de Li dans Li_8SnP_4 . Ce nombre est encore moindre dans $\text{Li}_{8,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_4$. Cette diminution affecte d'ailleurs davantage les Li OCTA que les Li TETRA.

Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où le passage de Li_8SnP_4 à $\text{Li}_{8,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_4$ s'accompagne d'une diminution des lacunes dans le réseau (on passe de $(\text{Li},\text{Sn})_{2,25}\text{P}$ à $(\text{Li},\text{Sn})_{2,4}\text{P}$). La présence de lacunes augmente la mobilité des lithiums dans le réseau.

Par ailleurs, les valeurs de B , pour Li TETRA, sont plus élevées dans $\text{Li}_{8,8}\text{Sn}_{0,8}\text{P}_4$ que dans Li_8SnP_4 . Ceci s'explique encore par le remplissage progressif des lithiums qui, dans les phases les plus riches en lithiums, ne permet plus un parcours à longue distance.

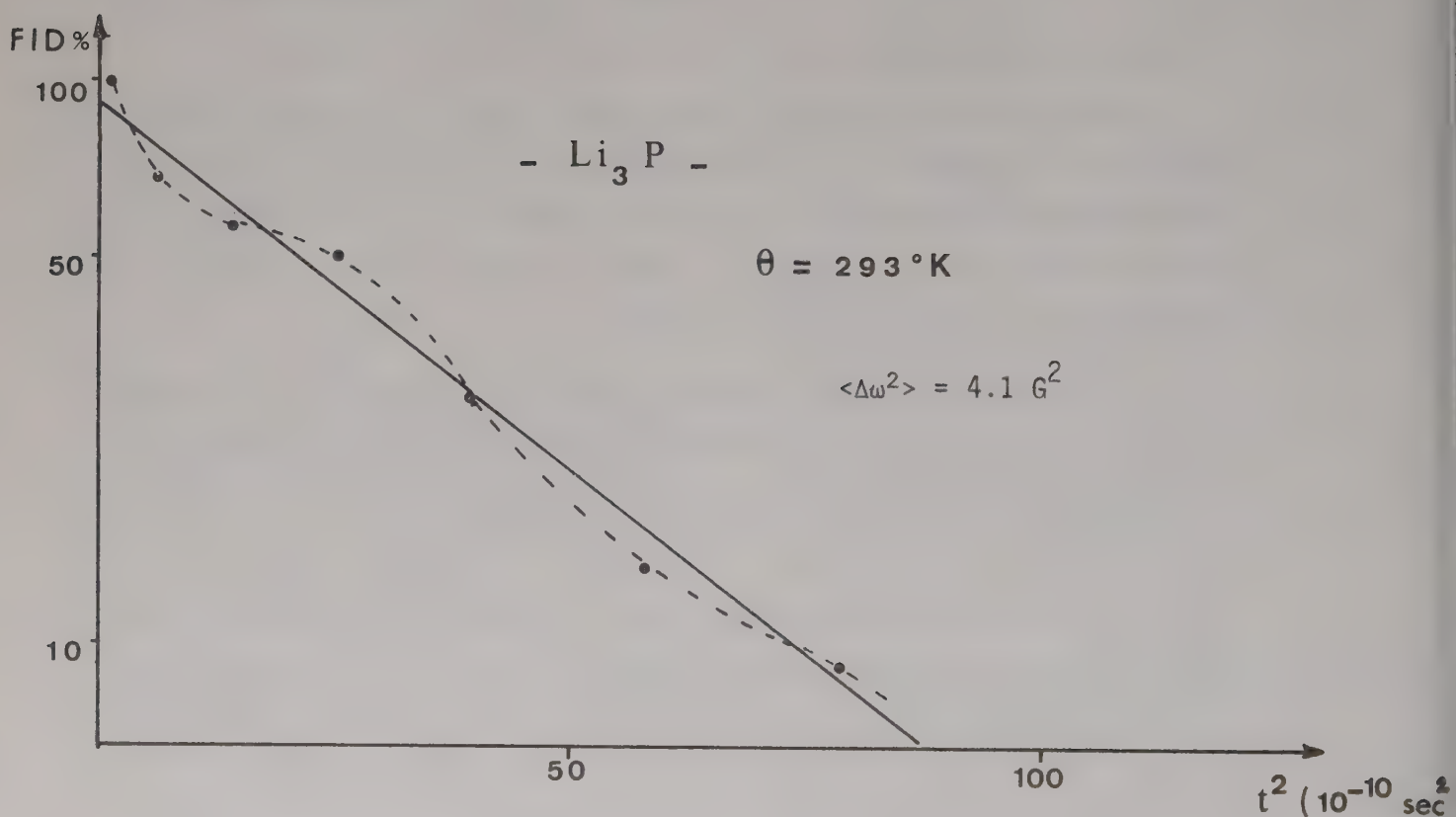
Remarquons enfin que la limite, de remplissage vers laquelle tendent ces phases serait la variété (" Li_3P ") cubique (hypothétique) type Li_3Bi , déjà envisagée au chapitre II. D'après la tendance générale

des paramètres de diffusion obtenus, il est peu probable d'observer un phénomène de diffusion dans (Li_3P).

En réalité, Li_3P cristallise dans le système hexagonal. Mais, contrairement aux résultats obtenus par OSSMAN et SILVIDI (80), on n'observe pas de diffusion du lithium dans celui-ci à température ambiante. De ce point de vue, Li_3P hexagonal se présente comme le prolongement de nos phases et ne diffère pas de (Li_3P) hypothétique.

Ces 2 auteurs signalent, par ailleurs, qu'ils ont travaillé sur des échantillons commerciaux. Ces échantillons comportent probablement des impuretés : la présence de celles-ci favorisent la diffusion.

Avec les échantillons que nous avons préparés, la courbe que nous obtenons, représentant le FID dans Li_3P (figure ci-dessous) est une Gaussienne : elle indique donc que dans Li_3P le réseau est rigide à l'ambiante. Elle révèle également l'existence d'un couplage quadrupolaire ($\text{cste}=16 \text{ KHz}$).



- Réseau rigide -

Decay modulé par effet quadrupolaire (constante : 16 KHz)

En conclusion, la RMN de ^7Li (et la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn (52)) ont permis de mettre en évidence un phénomène de diffusion du lithium dans les phases $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ et $\overline{\text{Li}_9\text{Sn}_{0,75}\text{P}_4}$. Elles ont conduit à la détermination de certains paramètres, mais elles restent insuffisantes pour préciser complètement l'ensemble des caractéristiques de ce phénomène.

Il reste notamment à étudier :

- l'évaluation du coefficient de diffusion qui permettrait alors d'atteindre le libre parcours moyen des lithiums, c'est-à-dire, en définitive, les différents parcours de diffusion ;

- l'étude de la transition réseau rigide - domaine de diffusion.

D'autres méthodes complémentaires d'étude peuvent être alors envisagées (RMN en gradient de champ, conductibilité électrique, mesure des chaleurs spécifiques...).

. . .

3eme PARTIE

— POLYPHOSPHURES —

CHAPITRE VI

POLYPHOSPHURES

— BeP_2 et MgP_4 —

I - BeP_2

Données du monocristal

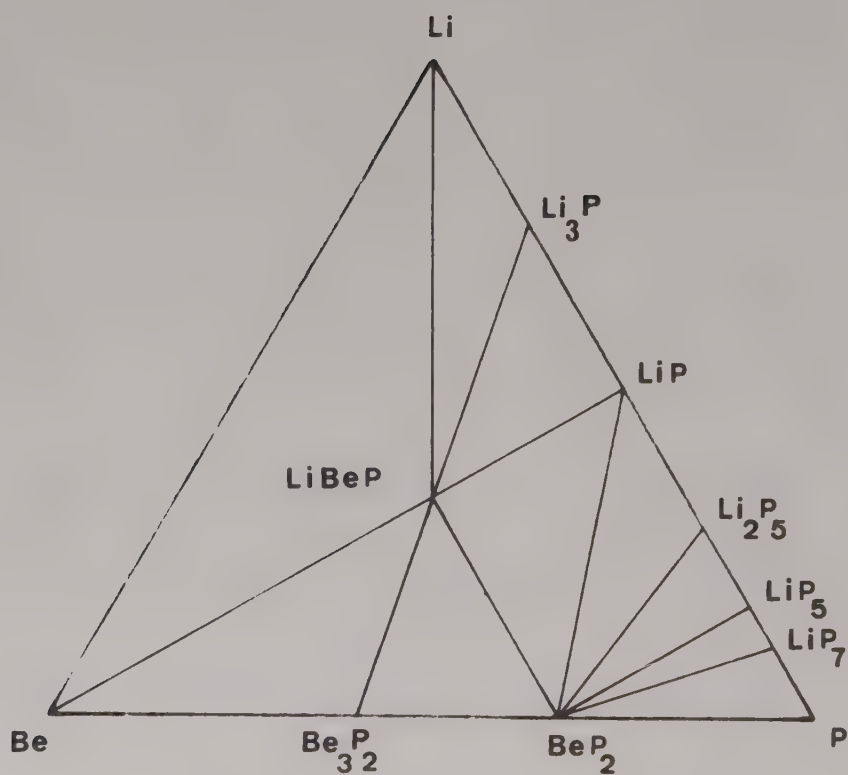
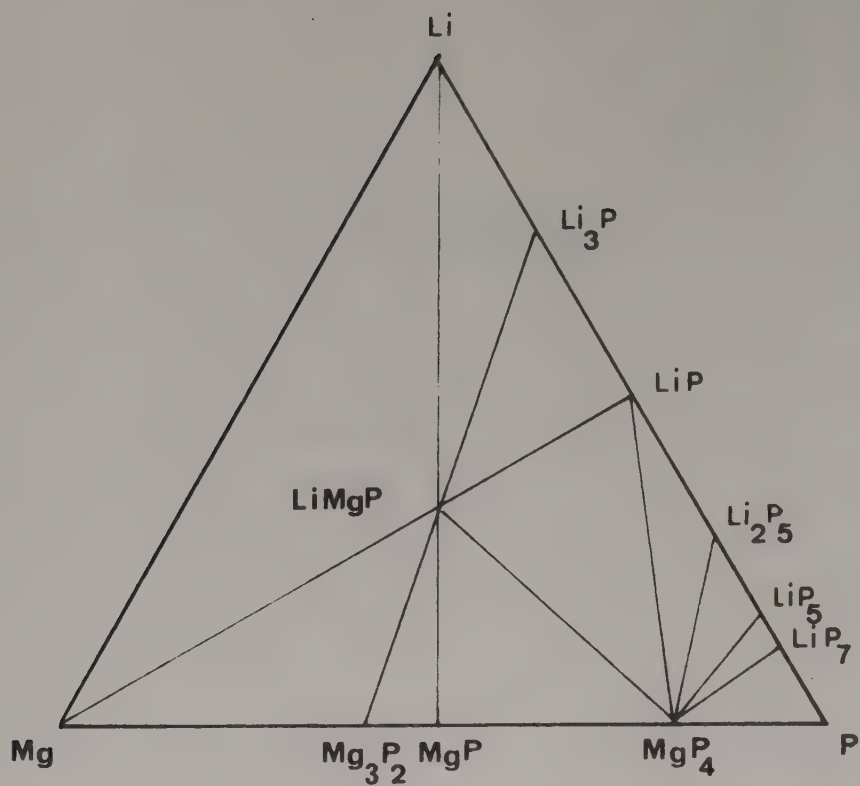
Essais effectués

II - Structure de MgP_4

Microdiffraction électronique

Description de la structure

Monophosphure - MgP



Diagrammes ternaires Li-Mg-P (500°C)
 Li-Be-P (900°C)

I - BeP₂

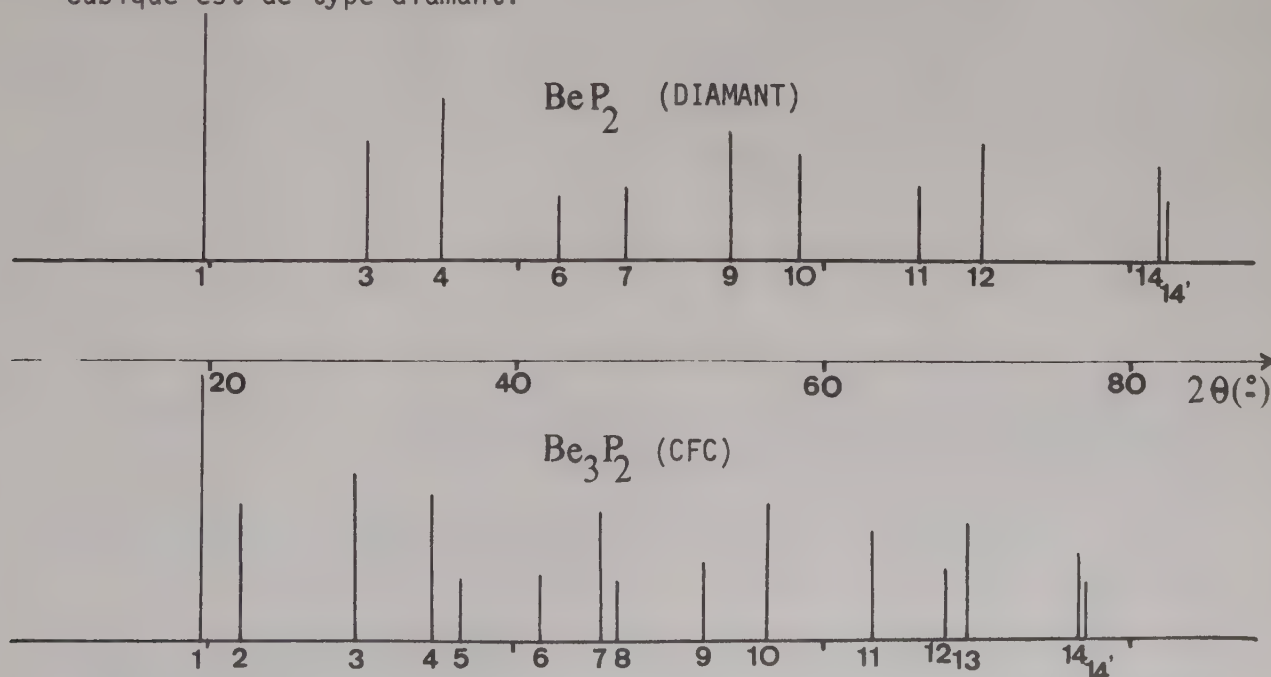
La méthode de préparation de BeP₂ est indiquée dans le chapitre - I - page 11. Le dosage du béryllium par absorption atomique, et du phosphore par précipitation du phosphomolybdate de quinoléine, confirme la formule BeP₂ pour ce composé.

Problème de structure

Données des rayons X : cliché sur poudre

Comme dans le cas de Be₃P₂, la diffraction des poudres met en évidence essentiellement une maille pseudo-cubique de paramètre 5,01 Å. Pour des temps de pose assez longs, un ensemble de raies faibles supplémentaires apparaît sur le cliché, en même temps qu'aux grands angles, on note un dédoublement caractéristique — comme dans Be₃P₂ — d'une légère déformation quadratique.

En somme, le problème structural de BeP₂ se présente de la même façon que celui de Be₃P₂. Le seul fait nouveau ici est constitué par la séquence des raies fortes du cliché qui indique que la pseudo-maille cubique est de type diamant.



SEQUENCES DES RAIES FORTES

Les deux clichés précédents montrent les séquences des raies fortes dans Be_3P_2 et BeP_2 . Ces raies, prises isolément, s'indexent dans un réseau cubique :

- CFC pour Be_3P_2
- Diamant pour BeP_2

D'où la nécessité, tout en retenant le modèle diamant pour l'empilement des atomes, de compléter l'étude de cette structure par d'autres méthodes. Comme dans Be_3P_2 , nous avons entrepris une étude sur monocristal et réalisé un diffractogramme par diffraction des neutrons.

Données du monocristal

Un monocristal de petites dimensions ($\approx 0,2 \text{ mm}$) a été obtenu à partir d'un mélange $\text{Be}_3\text{P}_2 - \text{Li}_3\text{P}$ en présence de vapeur de phosphore, par traitement thermique à l'aide de cycles de température $900-700^\circ\text{C}$.

Les clichés de cristal tournant ainsi que les clichés de précession obtenus lorsque les directions $[100]$ et $[001]$ sont perpendiculaires au plan du film, indiquent pour BeP_2 une maille quadratique de paramètres :

$\begin{aligned} a &= 7.08 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ c &= 30.07 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{aligned}$	$c/a = 4.28$
---	--------------

Cette maille définitive est un multiple de la pseudo-maille cubique de paramètre $5.01 \overset{\circ}{\text{\AA}}$. On a, en effet :

$$\begin{aligned} a &\approx 5.01 \times 2 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ c &\approx 5.01 \times 6 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{aligned}$$

La maille quadratique est donc construite à partir de la petite maille en empilant 6 de ces dernières et en prenant comme base le carré construit sur leurs diagonales (figure page 107).

D'autre part, la densité mesurée 2,45 impose 32 motifs formulaires par maille.

La détermination d'un groupe d'espace à l'aide des clichés de précession posés normalement conduit à un mode de réseau I. Cependant,

Maille quadratique de
 BeP_2

Les atomes de Be et P
forment un empilement
de type diamant au
niveau de la petite
maille de 5.01 Å.

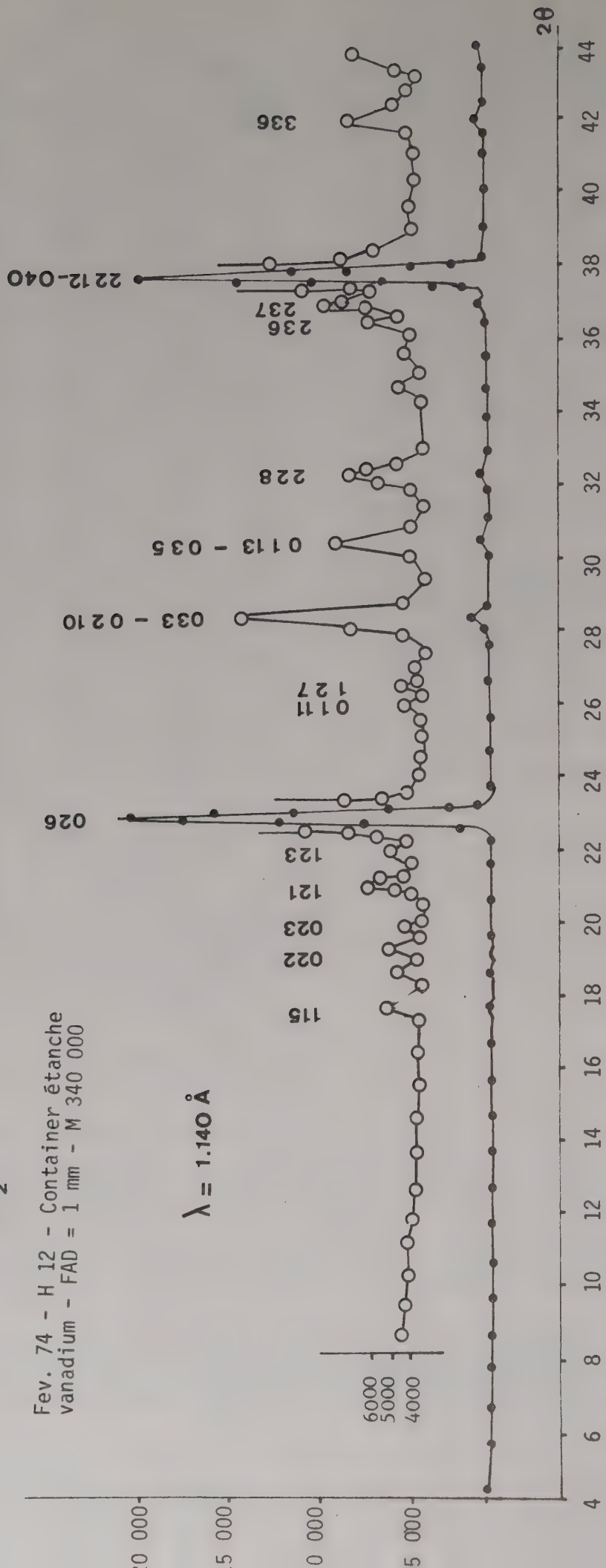


en superposant fortement les clichés, on fait intervenir des taches extrêmement faibles. Le mode de réseau I doit être écarté au profit d'un mode P. Le mode primitif est d'ailleurs confirmé par les réflexions observées sur le diagramme de diffraction des neutrons (figure page 108).

Cependant, aux extinctions systématiques s'ajoutent, dans ce cas, un grand nombre d'extinctions supplémentaires apparemment fortuites, si

CLICHE NEUTRONS
de
BeP₂

Fev. 74 - H 12 - Container étanche
vanadium - FAD = 1 mm - M 340 000



bien qu'on ne peut déterminer sans ambiguïté un groupe d'espace bien défini car tous les groupes peuvent convenir.

En résumé, on dispose donc d'une maille quadratique de mode P, multiple d'une pseudo-maille cubique diamant, contenant 32 atomes de béryllium et 64 de phosphore. Mais, en considérant que les rayons X mettent essentiellement en évidence les atomes de phosphore, l'arrangement atomique des phosphores peut être décrit dans un mode I.

Essais effectués

Compte tenu de l'ensemble de ces données, la recherche d'une structure est rendue plus difficile car l'étude du monocristal n'a donné qu'un mode de réseau et non un groupe d'espace complet. Par ailleurs, on ne peut décrire l'empilement des phosphores dans les groupes quadratiques holoèdres étant donné l'impossibilité de construire à l'aide de ceux-ci un empilement de type diamant. Il semble, en effet, que la présence d'un axe $\bar{4}$ soit nécessaire pour réaliser ce type d'empilement dans une maille quadratique. D'où le choix d'un groupe spatial appartenant à la classe de symétrie 4 mm, en particulier, $I\bar{4}m2$, compatible avec toutes les réflexions observées sur le cliché de poudre aux rayons X.

La recherche de l'arrangement atomique des phosphores se fera dans ce groupe, d'où l'on passera ensuite à son homologue dans le mode P : $P\bar{4}m2$, pour résoudre la structure complète, en tenant compte des bérylliums et des phosphores.

D'autre part, un arrangement atomique de type diamant dans la maille quadratique nécessite 96 atomes, c'est-à-dire précisément le nombre total d'atomes — Be et P — dont on dispose globalement dans la maille.

Le problème structural revient donc à tester les différentes possibilités d'empilements atomiques dans les 2 groupes d'espace envisagés. Cependant, jusqu'ici les calculs d'intensité n'ont conduit à aucune hypothèse de structure satisfaisante : les meilleurs résultats ont donné des facteurs résiduels R voisins de 30 %.

Ainsi, bien que disposant d'un monocristal et des diagrammes sur poudre aux rayons X et aux neutrons de BeP_2 , l'étude structurale n'a pu donner, en définitive, qu'une maille. En outre, on sait qu'un arrangement de type diamant des bérylliums et des phosphores doit être réalisé.

Un tel arrangement atomique conduirait à des distances interatomiques P-P de 2.18 Å. Cette distance correspond à la somme des rayons covalents. Elle est comparable avec les distances P-P dans $\alpha\text{-ZnP}_2$ et $\alpha\text{-CdP}_2$ (respectivement : 2.19 Å et 2.20 Å) où une situation analogue est observée. Ces deux derniers phosphures cristallisent dans le système quadratique ($P 4_12_12$: $a = 5.08$ Å ; $c = 18.59$ Å pour ZnP_2 (86) ; $a = 5.28$ Å ; $c = 19.81$ Å pour CdP_2 (87)). Les cations et les phosphores sont en coordinence tétraédrique. De plus, ils réalisent localement un empilement de type diamant.

II - MgP₄

La méthode de préparation de MgP₄ est indiquée dans le chapitre - I - page 11. Le dosage du magnésium par précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien, et du phosphore par précipitation du phosphomolybdate d'ammonium suivi d'une acidimétrie, confirme la formule MgP₄ pour ce composé.

Structure de MgP₄

L'étude structurale de MgP₄ s'est faite en deux temps. En premier lieu, la micro-diffraction électronique a donné une maille et un groupe d'espace ; ensuite, la diffraction des rayons X sur poudre a montré une isotypie entre MgP₄ et CdP₄ (88).

1. Microdiffraction électronique

Préparation des échantillons

La poudre à étudier est finement broyée puis mise en suspension dans l'alcool éthylique. Après décantation pendant quelques minutes, une goutte de la suspension est déposée sur une grille recouverte d'une pellicule de collodion sur laquelle a été vaporisée une couche d'aluminium d'une centaine d'angströms comme étalon interne. L'étude est faite à l'aide d'un microscope électronique JEM 100 U muni d'une platine goniométrique ALG.

Résultats

Le seul élément de symétrie que nous pouvons mettre en évidence est un miroir comme l'indique le cliché n° 1 page 115, les distances interréticulaires les plus courtes étant respectivement 5,00 Å et 4,96 Å. La maille élémentaire est donc certainement monoclinique, le cliché précédent correspondant à un plan du réseau réciproque admettant l'axe b comme axe de zone. Outre les deux valeurs précédemment citées, les distances interréticulaires les plus courtes que nous pouvons mettre en évi-

dence sont respectivement 7,44 Å (cliché n° 2), 5,06 Å et 4,12 Å (cliché n° 3), 4,52 Å (cliché n° 4). En utilisant la rangée à 7,44 Å comme axe de rotation, il n'est pas possible de mettre de miroir en évidence. Il s'agit donc vraisemblablement soit de l'axe $\vec{a}$ soit de l'axe $\vec{c}$, la distance 7,44 Å représentant alors $a \sin \beta$ ou $c \sin \beta$. C'est la seconde solution que nous retenons. D'autre part, au cours de l'expérience précédente, la tache la plus proche de la rangée que nous pouvons observer se situe à 3,60 Å (cliché n° 2). La solution la plus simple constituant à lui attribuer les indices 100 est à rejeter car elle ne permet pas d'interpréter le cliché n° 1. Afin d'avoir les indices les plus petits possibles, nous essayons la solution 110.

D'autre part, en tournant autour de la direction dont la distance interréticulaire la plus courte vaut 5,06 Å, il n'est pas possible de caractériser de miroir. Cette rangée peut correspondre à l'axe $\vec{a}$ du réseau réciproque. On a alors $a \sin \beta = 5,06 \text{ Å}$.

Nous avons alors trois équations :

$$a \sin \beta = 5,06 \text{ Å} \quad (1)$$

$$c \sin \beta = 7,44 \text{ Å} \quad (2)$$

$$\frac{1}{3.60^2} = \frac{1}{a^2 \sin^2 \beta} = \frac{1}{b^2} \quad (3)$$

A partir des équations 1 et 3, il est possible de déterminer la valeur de b. Dans cette hypothèse, le calcul donne $b = 5,10 \text{ Å}$. Il est nécessaire d'avoir une équation supplémentaire pour calculer la valeur de .

Avec nos hypothèses, le cliché n° 2 s'indexe comme indiqué figure p. La tache correspondant à la distance 3,50 Å s'indexe $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$. On peut, en comparant avec la raie 110, calculer la valeur de β . On trouve $\beta = 81^\circ$. Les paramètres de la maille élémentaire seraient donc :

$$\begin{array}{l} \parallel a = 5,15 \text{ Å} \\ \parallel b = 5,10 \text{ Å} \\ \parallel c = 7,50 \text{ Å} \end{array} \quad \beta = 81^\circ$$

Les distances interréticulaires calculées à partir de ces paramètres permettent d'indexer tous les clichés de microdiffraction tout en vérifiant les règles d'addition des indices. D'autre part, les angles calcu-

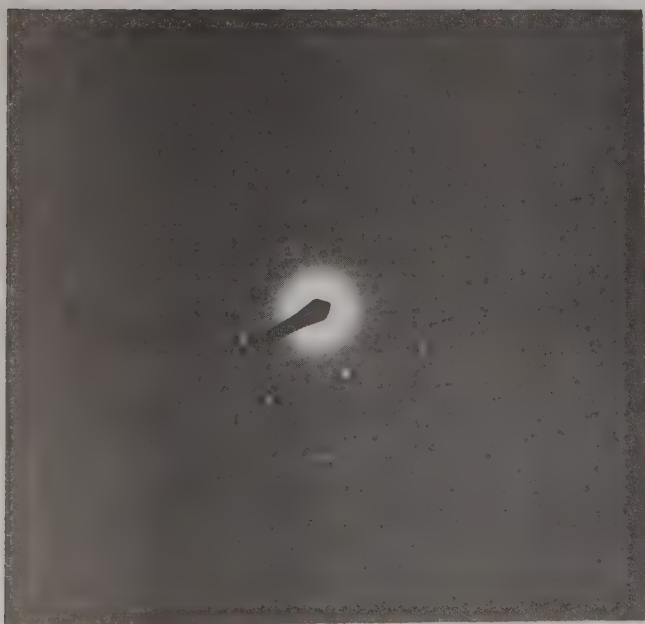
l'entre les taches de diffraction concordent avec les valeurs mesurées.

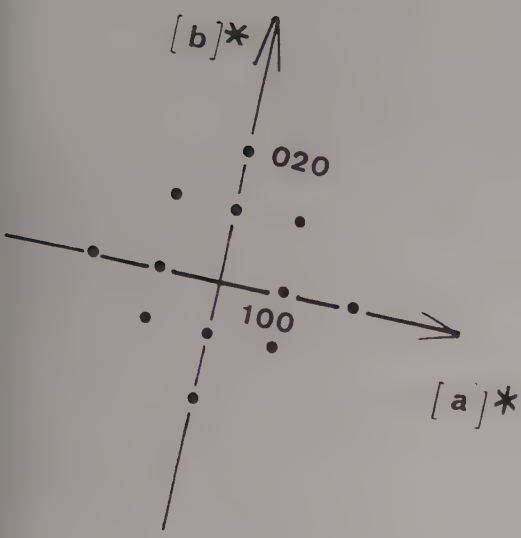
De plus, lorsqu'on calcule les angles entre les différents clichés obtenus, un accord satisfaisant est observé avec ceux mesurés comme l'indique le tableau suivant.

	Axes	$\alpha_{\text{calc.}}$	$\alpha_{\text{mes.}}$
Ref			
$\bar{1}10$	$\bar{3}3\bar{1}$	$18^{\circ}30'$	19°
$\bar{1}10$	$\bar{2}2\bar{1}$	$26^{\circ}30'$	$26^{\circ}30'$
$\bar{1}10$	$11\bar{2}$	$60^{\circ}30'$	$56^{\circ}30'$
$\bar{1}10$	$\bar{1}1\bar{1}$	$43^{\circ}30'$	42°
$\bar{1}10$	$\bar{3}3\bar{2}$	33°	$31^{\circ}30'$
201	111	$33^{\circ}30'$	$29^{\circ}30'$
201	$31\bar{2}$	15°	14°
201	423	$19^{\circ}30'$	19°
201	$3\bar{1}1$	$-17^{\circ}30'$	-18°
011	021	19°	$17^{\circ}30'$
011	$01\bar{2}$	-15°	$-16^{\circ}30'$
$1\bar{1}1$	$4\bar{1}1$	$33^{\circ}30'$	33°
$1\bar{1}1$	$3\bar{1}1$	$27^{\circ}30'$	$25^{\circ}30'$
$1\bar{1}1$	$2\bar{1}1$	19°	$18^{\circ}30'$
$1\bar{1}1$	$3\bar{2}2$	10°	11°
$01\bar{1}$	$32\bar{2}$	$39^{\circ}30'$	43°
$01\bar{1}$	$11\bar{1}$	$32^{\circ}30'$	$30^{\circ}30'$
$01\bar{1}$	$12\bar{2}$	$16^{\circ}30'$	16°

On peut donc considérer que les contours de la maille sont corrects.

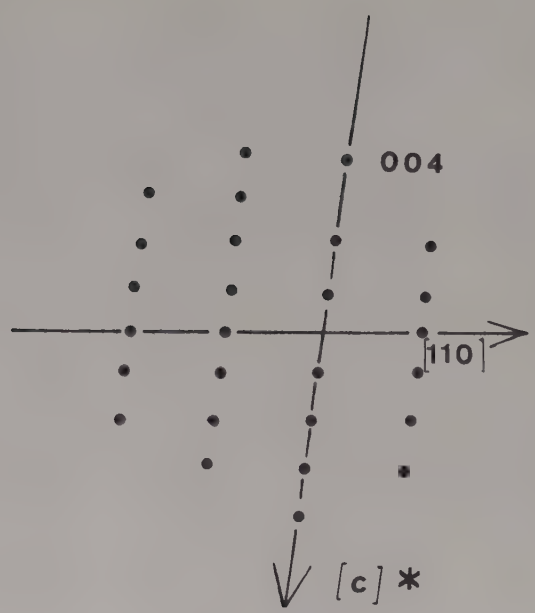
D'autre part, il n'apparaît pas d'extinctions systématiques dues au mode de réseau. Celui-ci serait donc P.





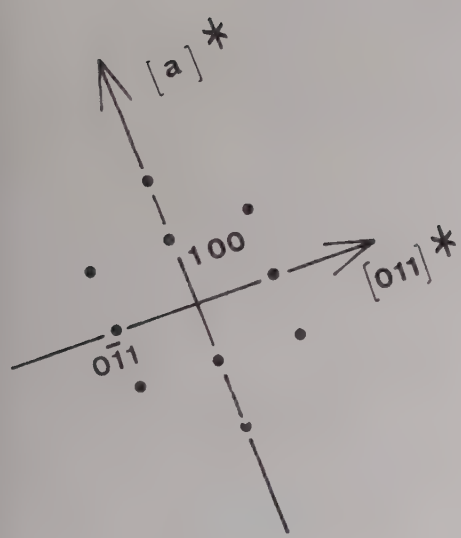
CLICHE

1



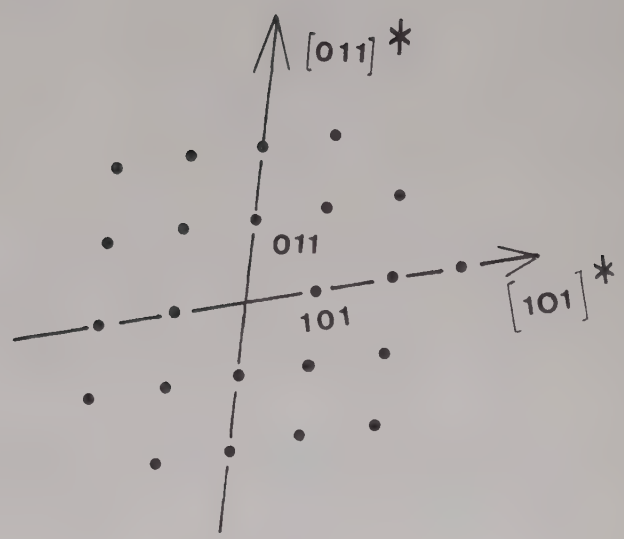
CLICHE

2



CLICHE

3



CLICHE

4

2. Diffraction des rayons X

La maille donnée par diffraction électronique est très proche de celle de CdP_4 . Les paramètres affinés par une méthode de moindres carrés à partir du diagramme de poudre AFMAILLE (cf. Annexe) sont :

$$\begin{array}{lcl} a = 5,13_1 \overset{\circ}{\text{\AA}} & & \\ b = 5,09_0 \overset{\circ}{\text{\AA}} & \beta = 81,17^\circ & \\ c = 7,47_6 \overset{\circ}{\text{\AA}} & & \end{array}$$

L'analogie entre les diagrammes de poudre de ces produits nous a donc amenés à envisager l'isotypie des 2 composés.

En partant de cette hypothèse, nous avons placé les atomes de Mg et de P respectivement dans les mêmes sites que ceux de Cd et de P dans CdP_4 , c'est-à-dire dans les sites 2a et 4e du groupe d'espace $P2_1/c$ (n° 14). La densité mesurée $d = 2,56$ implique, comme dans CdP_4 , 2 motifs formulaires par maille (valeur calculée : 2,55).

A l'aide d'un programme d'affinement des structures par une méthode de moindres carrés (AFPOU) à partir des intensités obtenues sur poudre (cf. Annexe), nous avons déterminé les positions atomiques finales suivantes du groupe d'espace $P2_1/c$:

Atome	Site	x	y	z
Mg	2 a	0	0	0
P 1	4 e	0.248	0.294	0.746
P 2	4 e	0.398	0.888	0.402

Le facteur résiduel obtenu est $R = 0.08$. Le tableau suivant montre les intensités calculées et observées.

h k l	I _{mes}	I _{calc}
0 0 1	.0	.0
1 0 0	11.6	13.6
0 1 1	4.1	4.8
$\bar{1}$ 0 1	.0	..0
0 0 2	3.1	2.7
1 1 0	23.2	23.4
1 $\bar{1}$ 1	6.6	7.8
$\bar{1}$ 0 2	11.7	11.0
$\bar{1}$ 1 1	100.0	97.8
0 1 2	19.8	18.9
$\bar{1}$ 0 2	.0	2.3
1 1 2	85.0	80.9
0 2 0	.0	1.0
2 0 0	.0	1.1
0 0 3	8.7	8.2
$\bar{1}$ 1 2 } 0 2 1 }	.0	.0
2 0 1	.0	.0
1 2 0	19.3	20.2
2 1 0 } 2 0 2 }	22.4	22.0
2 1 1 } 1 2 1 }		
0 1 3 } 1 1 3 }	.0	.1
0 2 2 } $\bar{1}$ 2 1 }	31.0	25.4
2 1 1 }		
2 1 2	.0	1.3
1 2 2 } 2 0 2 }	35.1	38.8
1 1 3 }		
2 0 3 }		
R = 0.08		

Description de la structure

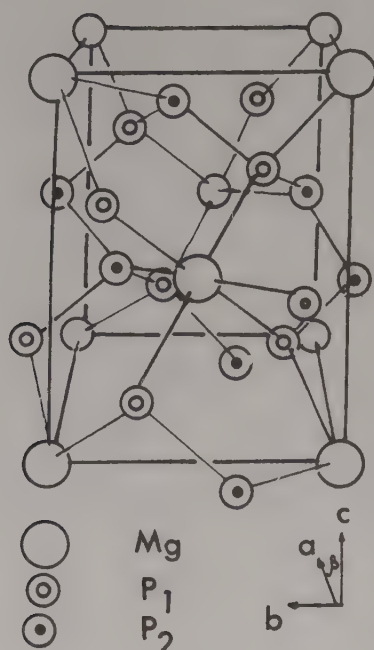
La maille structurale de MgP_4 est représentée sur la figure page 118.

Les structures de MgP_4 et de CdP_4 sont donc identiques. Les distances interatomiques observées sont les suivantes :

$\text{Mg}-\text{P}_1$: 2,60 Å
 $\text{Mg}-\text{P}'_1$: 2,62 Å
 $\text{Mg}-\text{P}_2$: 2,85 Å

P_1-P_2 : 2,21 Å
 P_1-P_2 : 2,18 Å
 P_1-P_2 : 3,31 Å

P_2-P_2 : 3,47 Å
 P_1-P_1 : 3,61 Å



Structure de MgP_4

On constate que les distances P-P et Mg-P correspondent très sensiblement à la somme des rayons covalents de Pauling, compte tenu d'une contraction de 7% du rayon du magnésium du fait de sa coordinence. Il s'agit donc d'un réseau d'atomes de phosphore et de magnésium liés entre eux par covalence.

En fait, dans MgP_4 les coordinences et les distances caractéristiques P-P sont identiques à celles qu'on observe dans CdP_4 . Si bien que la discussion faite par Krebs sur la structure de ce dernier est encore largement prévalente dans le cas de MgP_4 .

Le magnésium et le phosphore sont en coordinence octaédrique et tétraédrique, légèrement déformées. On constate d'autre part, d'après les distances interatomiques, que chaque atome de phosphore P_1 est lié à 2 Mg et 2 P_2 alors que les atomes de phosphore P_2 , suffisamment éloignés des magnésiums, sont liés uniquement aux autres atomes de P.

Notons également que la remarque de Krebs (88) à propos de la structure de CdP_4 s'applique à fortiori ici : il y a 2 types de polyèdres de coordination (octaèdres pour Cd et tétraèdres pour P) car 2 types de tétraèdres de taille assez différente ne peuvent remplir l'espace sans laisser de vides considérables. Or avec Mg et P les tétraèdres auraient été encore plus différents qu'avec Cd et P.

Enfin, il est à signaler que MgP_4 occupe, avec CdP_4 , une place particulière parmi les polyphosphures de formule générale MP_4 . Alors que leurs homologues CrP_4 (89) CoP_4 (90) et ZnP_4 (91) nécessitent pour leur préparation l'emploi de hautes pressions, ces 2 composés sont obtenus sous des pressions normales de phosphore.

Monophosphure Mg-P

Alors que les autres systèmes alcalino-terreux - phosphore comportent un grand nombre de phases intermédiaires (92) (93), il est difficile d'isoler dans le système Mg-P des compositions intermédiaires entre Mg_3P_2 et MgP_4 . Ceci rapproche les deux systèmes Mg-P et Mg-As (94).

Néanmoins, au cours d'essais de recristallisation de MgP_4 par transport chimique en présence de vapeur de phosphore, nous avons obtenu un cristal de couleur noire.

La détermination de la maille et du groupe d'espace sur les clichés de Weissenberg a donné les paramètres et le groupe suivants :

$$\left| \begin{array}{l} a = 8,26 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ b = 8,54 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ c = 6,45 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{array} \right. \quad \text{Pbca} \quad \text{n}^\circ 61 \text{ des T.I.}$$

CdSb et ZnSb cristallisent dans le même groupe d'espace Pbca avec les paramètres suivants :

$$\left| \begin{array}{l} a = 8,25 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ b = 8,53 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ c = 6,47 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{array} \right. \quad \text{Pbca} \quad \text{n}^\circ 61.$$

CdSb

Il semble donc qu'il s'agisse du monophosphure de formule MgP .

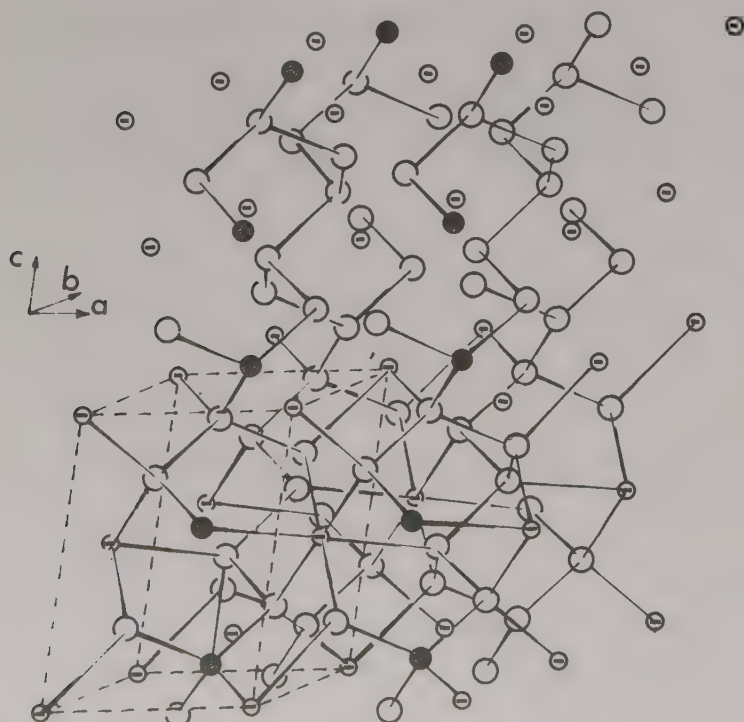
Remarque sur les propriétés électriques

Certaines caractéristiques permettent de prévoir que BeP_2 et MgP_4 seraient probablement des semi-conducteurs.

En effet, nous admettons avec MOOSER et PEARSON (95) que la semi-conductivité est essentiellement liée à l'existence d'un réseau continu de liaisons homopolaires — celle-ci pouvant subsister même quand ce réseau n'est plus formé d'atomes identiques —

Avec un empilement de type diamant de bérylliums et de phosphores liés par covalence, la structure de BeP_2 comporte des chaînes ininterrompues Be-P . De plus, ce phosphure est lui-même isoélectronique du silicium.

De même, dans la structure de MgP_4 , il existe un réseau continu de chaînes phosphore - phosphore en zigzag, analogues à celles qui existent dans CdP_4 . Celles-ci sont mises en évidence sur la figure ci-dessous.



⊖ Mg
○ P₁
● P₂

Structure de MgP_4

- . Sur la partie inférieure toutes les liaisons sont représentées
- . Sur la partie supérieure apparaissent les chaînes P-P du sous-réseau anionique

Par ailleurs, MgP_4 vérifie le critère de semi-conductivité de MOOSER et HULLIGER (96) qui généralise la règle de MOOSER et PEARSON (95), (97).

Ce critère empirique qui exprime que l'anion doit compléter son octet de valence s'écrit :

$$\frac{n_a + n_c - N_c C_c}{N_a} + C_a = 8$$

n_a, n_c : nombre d'électrons de valence des anions et cations par maille (ou par formule)

N_a, N_c : nombre d'anions et cations par maille (ou par formule)

C_c : coordinence moyenne des cations, dans le sous-réseau cationique

Pour MgP_4 : $n_a = 20$, $n_c = 2$, $N_a = 4$, $C_a = 5/2$, $C_c = 0$. D'où :

$$\frac{n_a + n_c}{N_a} + C_a = 8$$

Cependant, nous n'avons pas réussi à préparer des monocristaux suffisamment gros pour pouvoir étudier la conductivité de ces produits. D'autre part, il est très difficile d'agglomérer les échantillons pulvérulents en barreau et de les fritter.

CONCLUSION

Trois types de composés ont été mis en évidence au cours de cette étude :

- I - Des composés ternaires cristallisant soit dans la structure anti-fluorine, soit dans une structure qui en dérive : Li_5SnP_3 , LiCdP , LiBeP , Li_2CeP_2 et Li_2PrP_2 auxquels se rattache le phosphure binaire Be_3P_2 dont nous avons déterminé la structure.
Tous ces composés réalisent le même empilement compact de phosphore où les cations occupent, suivant les cas, les deux types de lacunes, octaédriques et tétraédriques, créées par cet empilement.
- II - Deux phases non-stoechiométriques $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ et $\overline{\text{Li}_9\text{Sn}_{0.75}\text{P}_4}$ dont la structure se rapproche de celle de Li_3Bi .
- III - Deux polyphosphures, MgP_4 et BeP_2 , où interviennent des liaisons covalentes phosphore - phosphore. De plus, un cristal du monophosphure MgP a été obtenu.

Nous avons montré que Li_5SnP_3 et LiCdP cristallisent dans la structure antifluorine.

Li_5SnP_3	$a = 5.97_3 \overset{\circ}{\text{\AA}}$	(Fm3m)	$Z = 4$
LiCdP	$a = 6.08_7 \overset{\circ}{\text{\AA}}$	($\overline{F}43m$)	$Z = 4$

L'arrangement statistique des cations dans Li_5SnP_3 est stabilisé par les distorsions locales autour de l'étain, alors que la répartition ordonnée dans LiCdP provoque un gain de compacité notable. La structure de ces composés est compatible avec l'existence d'une liaison Li-P essentiellement ionique à côté d'une liaison M-P nettement covalente.

D'autre part, l'étude sur monocristal, la diffraction des poudres aux rayons X et la diffraction des neutrons nous ont permis de déterminer la structure de Be_3P_2 . Celui-ci n'est pas isotype de Mg_3P_2 , comme on l'a décrit dans les travaux antérieurs, mais il s'agit encore d'un composé de structure antifluorine lacunaire, anti-isotype de $\text{CaMn}_6\text{SiO}_{12}$ (60).

Paramètres de Be_3P_2	$a = 10,22 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 20,39 \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$c/a = 1,995$	$I4_1/acd$ $Z = 32$
--	--	---------------	------------------------

La structure de LiBeP (anti- PbFCl) est ensuite déterminée grâce à la diffraction des neutrons. Celle-ci est reliée à l'antifluorine : l'arrangement atomique des bérylliums et des phosphores est le même que dans une structure antifluorine, mais le lithium occupe ici des sites d'environnement octaédrique. La coordinence du lithium s'interprète comme une conséquence de la contraction de la liaison Be-P qui conduit à des interstices tétraédriques trop petits pour l'accueillir.

Paramètres de LiBeP	$a = 3,617 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 6,032 \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$c/a = 1,667$	$P4/nmm$ $Z = 2$
---------------------------------	--	---------------	---------------------

Avec les terres rares, nous avons décrit la structure de Li_2CeP_2 et Li_2PrP_2 et montré comment celle-ci se rattache encore à l'antifluorine.

Li_2CeP_2	$a = 4.189 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 6.834 \overset{\circ}{\text{\AA}}$	Li_2PrP_2	$a = 4.190 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ $c = 6.835 \overset{\circ}{\text{\AA}}$	$P\bar{3}m1$	$Z=1$
---------------------------	--	---------------------------	--	--------------	-------

- II -

Par action de Li_3P sur Li_5SnP_3 , deux phases non-stoechiométriques, ont été mises en évidence dans le système Li-Sn-P : $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$ et $\overline{\text{Li}_9\text{Sn}_{0.75}\text{P}_4}$. Leur structure dérive de l'antifluorine par remplissage progressif des interstices octaédriques libres dans Li_5SnP_3 .

Mais l'étude de ces phases par RMN de ^7Li et par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn a montré que le remplissage ne se fait pas d'une manière homogène. Il s'accompagne d'abord, dans $\overline{\text{Li}_8\text{SnP}_4}$, de l'apparition d'une distribution ordonnée des étains et d'une structure comportant des sites de lithium préférentiellement remplis. La distribution des cations, dans la phase la plus riche en lithium $\overline{\text{Li}_9\text{Sn}_{0.75}\text{P}_4}$ redevient statistique, ce qui rapproche la structure de ces phases de celle de Li_3Bi . De plus, la RMN de ^7Li nous a permis d'observer un phénomène de diffusion dans ces phases.

Deux phases riches en phosphore, BeP_2 et MgP_4 , ont été isolées. Il s'agit de deux polyphosphures où les différents atomes sont liés entre eux par covalence. Dans MgP_4 , la moitié des phosphores est liée uniquement à d'autres phosphores, tandis que dans BeP_2 , l'empilement est du type diamant en considérant l'ensemble des atomes : bérylliums et phosphores. Quant à MgP , celui-ci est isotype des antimoniures ZnSb et CdSb .

. . .

Nous nous proposons, en conclusion, de faire des remarques sur les types de liaison intervenant dans ces divers composés.

Nous avons vu que les composés ternaires préparés ont des points de fusion élevés ou tout au moins un grand domaine de stabilité à l'état solide, car plusieurs se dissocient avant de fondre. Ils s'hydrolysent facilement. De plus, les métaux y présentent, en regard du phosphore, des degrés d'oxydation élevés, souvent inconnus dans les phosphures binaires correspondants.

Dans leur ensemble, ces caractères semblent indiquer un caractère ionique pour la liaison dans ces composés.

Pourtant, dans ces composés la distance métal - phosphore est fréquemment plus faible que la somme des rayons ioniques correspondants, ce qui indique un certain caractère covalent manifesté parfois par la couleur de ces composés.

Nous avons vu, à propos des ternaires à structure antifluorine, qu'il était possible d'envisager une liaison métal - phosphore nettement covalente à côté d'une liaison lithium - phosphore essentiellement ioni-

que. Cette situation, analogue à celle des oxydes ternaires d'alcalins et de métaux de transition, peut s'appliquer aux ternaires ordonnés tel que LiCdP , ou plutôt $\text{Li}^+ - [\text{CdP}]^-$: le cadmium occupant des sites tétraédriques formés par les phosphores, on peut envisager qu'il est en état d'hybridation sp^3 ($\text{Li}^+ - \text{Cd}^{2-}\text{P}^{+1}$). Ce modèle a l'avantage de faire coexister ensemble les deux liaisons $\text{Li} - \text{P}$ et $\text{Cd} - \text{P}$ de nature différentes. Il montre aussi pourquoi les composés ternaires analogues avec le mercure et le plomb n'ont pu être préparés. En effet, SUCHET (98) a déjà constaté que ces 2 éléments métalliques, ainsi que quelques éléments B lourds ont des difficultés à former des orbitales hybrides sp^3 .

Pourtant ce modèle ne peut s'appliquer au cas de Li_5SnP_3 car la répartition de l'ensemble des électrons de liaison dans leurs cases quantiques devient impossible si l'on suppose un état d'hybridation sp^3 pour les orbitales de liaison de l'étain. Dans ces conditions, il est nécessaire de considérer, pour Li et Sn, l'intervention d'une résonance analogue à celle que SUCHET a proposée pour le composé antifuorine Mg_2Sn (99). Le lithium et l'étain utiliseraient alors des orbitales hybrides sp résonnantes, déformées en direction. Bien qu'il confère apparemment le même type de liaison pour le lithium et l'étain, ce dernier modèle n'exclut pas une forte participation ionique dans la liaison lithium - phosphore. En effet, dans ce dernier cas, la charge effective sur le lithium, calculée à l'aide d'une relation empirique proposée par SUCHET (98) est de 0,77. Mais cette valeur donne une simple indication, la relation de SUCHET étant proposée uniquement pour les binaires. Elle conduit, par ailleurs, à une charge sur l'étain probablement trop élevée ($q_{\text{Sn}} = +2$).

En revanche, l'évaluation de la charge effective est plus significative dans le cas du binaire Be_3P_2 . C'est elle, avec l'ionicté cristalline telle que SUCHET l'a définie, qui nous a permis de confirmer le caractère covalent de la liaison Be-P et de souligner l'analogie structurale que Be_3P_2 présente avec les arséniures Zn_3As_2 et Cd_3As_2 .

Le problème de la liaison dans les phases non-stoechiométriques du système Li-Sn-P est beaucoup plus délicat. En fait, la structure de ces dernières est du type Li_3Bi lacunaire. Or des modèles de liaison dans Li_3Bi ont déjà été proposés dans les travaux antérieurs. KREBS (100) a suggéré que l'un des atomes, sous forme de Li^+ , ne participe pas aux liai-

sons, tandis que les atomes restants forment un réseau $[\text{Li}_2\text{Bi}]_3^-$ de type antifuorine où le lithium serait en état d'hybridation sp^3 .

MOOSER et PEARSON (95) estiment également que la présence supplémentaire de l'atome de lithium dans les sites octaédriques, nécessaire à la neutralité cristalline, n'intervient pas dans le système de liaison. Enfin, SUCHET (99) propose de considérer Li_3Bi de la même manière que KREBS, c'est-à-dire comme un réseau compensé où les ions des sites octaédriques n'ont d'autre rôle que d'assurer la neutralité électrique du cristal. Mais dans le réseau partiel $[\text{Li}_2\text{Bi}]^-$, SUCHET fait intervenir des hybridations sp résonnantes pour le lithium.

Etant donné que les lacunes dans nos phases non-stoechiométriques Li_8SnP_4 et $\text{Li}_9\text{Sn}_{0,75}\text{P}_4$ concernent les 2 sous-réseaux (tétraédriques et octaédriques), aucun des modèles précédents ne semble convenir, car les transferts électroniques des lithiums interstitiels fournissent un nombre d'électrons insuffisant pour permettre aux lithiums tétraédriques d'être liés au phosphore.

Cependant, il est remarquable que, dans ces phases, la diffusion des lithiums concerne les 2 sous-réseaux à la fois. Dans le domaine de température où ceux-ci diffusent, tous deux avec un processus à courte distance, les énergies d'activation observées pour les lithiums octaédriques sont nettement supérieures à celles des lithiums tétraédriques. Ces deux lithiums empruntent, dans ce cas, le même chemin diffusionnel, avec vraisemblablement la même distance de parcours, c'est-à-dire impliquant la même barrière de potentiel. Dans le modèle électrostatique, où l'énergie d'activation du processus dépend à la fois de la barrière de potentiel et de la charge de l'atome diffusant, on peut alors affirmer que les lithiums interstitiels sont porteurs d'une charge notablement supérieure à celle des lithiums tétraédriques, ce qui semble aller dans le sens du modèle de SUCHET.

Des mesures de conductivité électrique devraient apporter d'autres éléments pour ces considérations sur les liaisons. Cependant, deux difficultés sont à signaler : ces composés sont tantôt très hygroscopiques, avec toutes les causes d'erreur que cela entraîne, soit très difficiles à agglomérer sous forme de barreau, et, dans ce dernier cas, il aurait fallu disposer de cristaux assez gros et homogènes, ce qui n'était pas le cas.

ANNEXES

CONDITIONS EXPERIMENTALES ET METHODES D'ETUDE

En raison de la grande sensibilité de nos produits (Li, phosphures binaires et ternaires) à la vapeur d'eau et à l'oxygène, toutes les manipulations sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon soigneusement desséché.

D'autre part, le poids de nos échantillons ne dépasse pas 200 mg en raison de la violence des réactions.

Purification du phosphore

Méthode de purification décrite par G. BRAUER (101).

- Ebullition pendant 24 h du phosphore à purifier avec une solution de soude à 7 %
- Ebullition avec de l'eau distillée
- Séchage sous vide

ANALYSES CHIMIQUES

a. Mise en solution

Hormis les polyphosphures BeP_2 et MgP_4 dont l'attaque se fait directement à l'aide de HNO_3 concentré, les phosphures que nous avons préparés sont extrêmement réducteurs : l'attaque par un oxydant énergétique est

trop violente. L'attaque par l'eau ou même l'éthanol est assez brutale et conduit à des pertes de phosphore.

La méthode que nous avons retenue est l'oxydation ménagée par des vapeurs de HNO_3 , en enceinte fermée.

L'oxydation en phosphate est ensuite complétée, dans tous les cas, à l'aide d'un oxydant énergétique (Br_2 , BrO_3^- ou MnO_4^-).

b. Phosphore

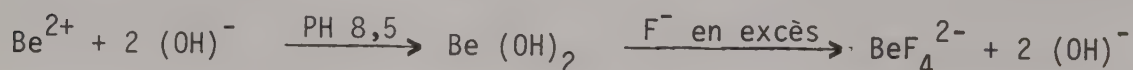
Il est dosé par précipitation à chaud, en milieu nitrique 6 N, du phosphomolybdate d'ammonium (102), dissolution du précipité dans un excès de soude titrée et dosage en retour par H_2SO_4 titré. Le dosage du phosphore a été également effectué par précipitation du phosphomolybdate de quinoléine (méthode normalisée :

c. Lithium

Après séparation du lithium (PO_4^{3-} gênants) celui-ci est dosé par spectrométrie de flamme (milieu HCl N/10 ; $\lambda = 670,8 \text{ m}\mu$).

d. Béryllium

Après séparation, Be est dosé en présence de tartrate par la réaction à KF (103).



On dose au pH-mètre les ions $(\text{OH})^-$ libérés.

Le dosage du béryllium a été également effectué par absorption atomique. Dans ce cas, un grand nombre d'ions, en particulier les phosphates, ne gênent pas (104).

e. Cadmium

Complexométrie en retour à l'aide du système (Cu-Zn/EDTA) milieu tampon pH 5. Indicateur de virage : P.A.N.

f. Magnésium

Le dosage du magnésium a été effectué soit, par précipitation

du phosphate ammoniaco-magnésien suivie d'une acidimétrie (102), soit par complexométrie après séparation de Mg^{2+} sur résine (E.D.T.A., indicateur N.E.T.).

RADIOCRISTALLOGRAPHIE

- Montages utilisés : Seeman Bohlin et Debye Scherrer
($K_{\alpha} Cu$ et $K_{\alpha} Co$)
- L'étude radiocristallographique des produits est faite par enregistrement photographique du spectre de diffraction en montage Seeman-Bohlin. L'échantillon pulvérulent est placé entre deux papiers adhésifs transparents collés en regard. Il résiste ainsi à l'humidité atmosphérique le temps de l'impression du film photographique. (1 heure).
- L'intensité des raies a été mesurée :
 - . à l'aide d'un microdensitomètre pour $LiCdP$ et Li_5SnP_3
 - . dans tous les autres cas, à l'aide d'un diffractomètre à compteur, montage en transmission (rayonnement : $K_{\alpha} Mo$), à travers une fenêtre en béryllium d'épaisseur 0,1 mm, isolant les produits très hygroscopiques de l'atmosphère.

Tableau des rayons ioniques et atomiques - GALASSO (72)
(coordinnence non spécifiée)

Rayons ioniques (Å)		Rayons atomiques (Å)	
Li^+	: 0.60	Li^0	: 1.52
Be^{2+}	: 0.35	Be^0	: 1.05
Mg^{2+}	: 0.65	Mg^0	: 1.50
Zn^{2+}	: 0.83	Zn^0	: 1.35
Cd^{2+}	: 0.97	Cd^0	: 1.55
Fe^{2+}	: 0.83	Fe^0	: 1.40
Si^{4+}	: 0.41	Si^0	: 1.10
Ge^{4+}	: 0.53	Ge^0	: 1.25
Sn^{4+}	: 0.71	Sn^0	: 1.55
Ti^{4+}	: 0.68	Ti^0	: 1.40
V^{5+}	: 0.59	V^0	: 1.35
Cr^{6+}	: 0.52	Cr^0	: 1.40
P^{3-}	: 2.12	P^0	: 1.10

Avec un rayon ionique de 2.12 Å, un empilement CFC de P^{3-} devrait avoir une arête

$$a = \frac{4 \times 2.12}{\sqrt{2}} = 5.99 \text{ Å}$$

PROGRAMMES CRISTALLOGRAPHIQUES

I - AFPOU

Le programme AFPOU a été mis au point au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de NANCY par A. COURTOIS et J. PROTAS.

L'entrée des données de départ se fait à l'aide d'un programme préparatoire PREPAFPO qui fournit :

- paramètres, longueur d'onde du rayonnement
- facteur de Lorentz et polarisation (selon chaque cas)
- la table des facteurs de diffusion atomique f_j
- l'intensité observée de chaque reflexion, sa multiplicité, ses indices hkl

A partir de ces données, on minimise la quantité $U = \sum_{n=1}^m (I_{o,n} - I_{c,n})^2$
où m est le nombre de raies observées,

$I_{o,n}$ l'intensité observée de la n^{ème} raie, et

$I_{c,n}$ l'intensité calculée pour cette même raie (éventuellement multiple).

Pour contrôler l'affinement le programme calcule le facteur résiduel

$$R = \frac{\sum_{n=1}^m |I_{o,n} - I_{c,n}|}{\sum_{n=1}^m I_{o,n}}$$

On utilise, pour calculer le facteur de structure et ses dérivés, le sous-programme SPAF : en se servant de AA et BB, parties réelles et imaginaires du facteur de structure que les Tables Internationales donnent pour chaque groupe d'espace.

AFMAILLE

A partir des d_{hkl} observés (corrigés à l'aide d'un étalon interne) sur cliché de poudre, on affine la maille obtenue par un premier calcul approché :

- on utilise la méthode des moindres carrés en minimisant la quantité

$$\Delta = \sum (d_{\text{obs}} - d_{\text{calc}})^2$$

Le système linéaire obtenu est résolu par la méthode de GAUSS.

— Phase Li_2P_5 —

Au cours de l'étude de la phosphuration des ternaires $\text{Li-M}^{\text{II}}\text{-P}$, nous avons constaté la présence, à côté du polyphosphure métallique, d'une nouvelle phase appartenant au système Li-P . Nous avons pu isoler cette phase pure par action à 800° de vapeur de phosphore sur Li_3P ou sur LiP . L'évaluation des quantités de phosphore absorbées au cours de ces réactions indiquent pour cette phase une formule très proche de Li_2P_5 . Le tableau suivant donne les valeurs de d_{hkl} observées. L'analogie de ce diagramme avec ceux des fluorures ternaires des actinides (LiClF_5 , LiPrF_5) semble indiquer qu'il y a isotypie entre ces composés. Li_2P_5 cristalliserait donc dans le système quadratique avec les paramètres

$$\begin{aligned} a &= 16.85 \text{ \AA} \\ c &= 6.68 \text{ \AA} \end{aligned}$$

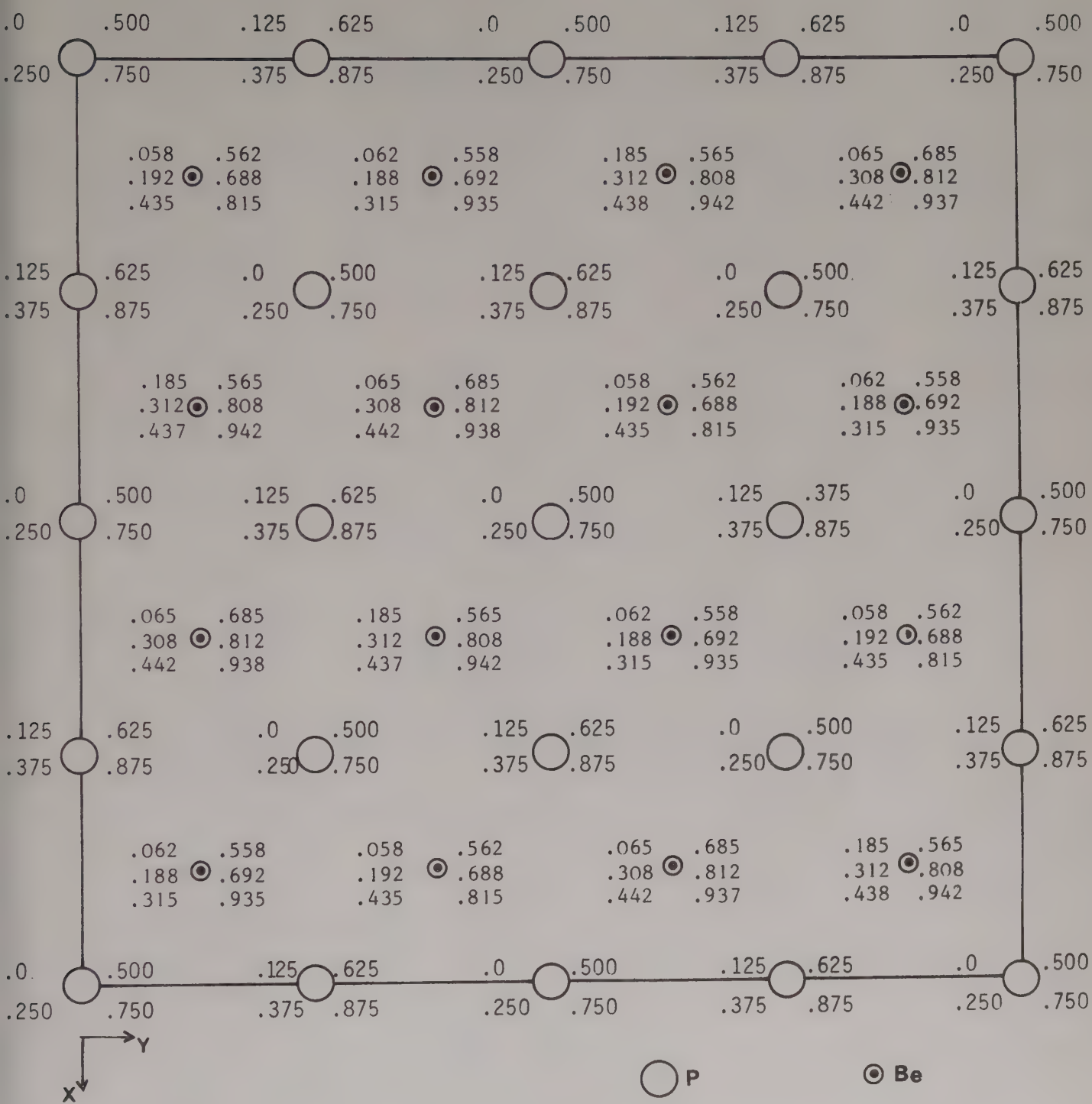
Cliché de Li_2P_5

6.174	m	2.654	f
5.96	m	2.588	m
5.21	TF	2.574	m
4.89	F	2.479	f
4.63	F	2.441	f
4.30	m	2.394	f
4.06	m	2.333	f
3.81	f	2.269	tf
3.56	f	2.218	tf
3.34	tf	2.214	tf
3.23	tf	2.186	f
3.18	f	2.157	f
3.09	f	2.115	m
3.02	f	2.049	m
2.97	f	1.992	f
2.921	F	1.902	f
2.865	F	1.856	f
2.836	m	1.837	f

CALCULS de R.M.N.

Pour les calculs des interactions dipolaires dans les phases Li-Sn-P, en groupant les sous-réseaux correspondants, on aura les valeurs de Σr^{-6} (en fonction de $a = 5.97 \text{ \AA}$) (105) (106) (81) (82).

Li TETRA	Σr^{-6}	Li OCTA	Σr^{-6}
Li Tetra - Li Tetra	$8.402 \left(\frac{a}{2}\right)^{-6}$	Li Octa - Li Octa	$115.6 a^{-6}$
Li Tetra - Li Octa	$660.5 a^{-6}$	Li Octa - Li tetra	$20.65 \left(\frac{a}{2}\right)^{-6}$
Li Tetra - P	$660.5 a^{-6}$	Li Octa - P	$422.1 a^{-6}$



Projection de la structure de Be_7P_2 sur le plan (001)

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. FROMONT
Thèse de Docteur-Ingénieur, NANCY, 1967.
- (2) J.P. MOTTE
Thèse de Doctorat d'Etat, NANCY, 1970, n° CNRS AQ 3786.
- (3) J.F. BRICE
Thèse de Doctorat d'Etat, NANCY, 1973, n° CNRS AO 9026.
- (4) R. JUZA, K. LANGER et K. Von BENDA
Angew. Chem., 1968, 10, 373.
- (5) J.R. Van WAZER
Phosphorus and its compounds, Interscience, 1956.
- (6) W. BILTZ et R. JUZA
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1930, 190, 161.
- (7) B. ARONSSON, T. LUNDSTROM et S. RUNDQVIST
Borides, silicides and phosphides, Methuen, London, 1965.
- (8) E.C. EVERS
J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2038.
- (9) C. LEGOUX
Ann. Chim., 1942, 17, 100.
- (10) GMELIN'S HANDBUCH
der Anorganischen Chemie, Verlag-Chemie, Weinheim.
- (11) L.L. PYTLEWSKI
Thèse, Université de Pennsylvanie, 1960.
- (12) H. FRANCK et H. FULDER
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1932, 204, 97.
- (13) K. JACOBS et D. REYNOLDS
J. Ind. Engl. Chem., 1924, 161, 563.
- (14) M. CHENE
Ann. Chim., 1941, 15, 187.
- (15) J.L. ANDRIEUX
Rev. Met., 1948, 45, 49.
- (16) H. HARALDSEN
Skriber Norske Videnskaps, Akad Oslo, Mat. Naturv. Kl. N° 9, 1932, 1.

- (17) G. BRAUER et E. ZINTL
J. Phys. Chem., (B), 1937, 37, 323.
- (18) R. JUZA et K. LANGER
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1968, 361, 58.
- (19) A. EL MASLOUT
D.E.A., NANCY, 1969.
- (20) M. MANSMANN
Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphysik, 1965, 122, 375.
- (21) K. MAAK et A. RABENEAU
Angew. Chem., 1960, 72, 268.
- (22) R. JUZA et K. LANGER
Naturwiss., 1967, 54, 225.
- (23) E.C. EVERS, E.H. STREET et SHEE-LUP-JUNG
J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5088.
- (24) E.C. EVERS et J.M. FINN
J. Phys. Chem., 1953, 57, 559.
- (25) L. HACKSPILL et R. BOSSUET
C.R. Acad. Sci., 1912, 154, 209.
- (26) H.G.V. SCHNERING et W. WICKELHAUS
Naturwiss., 1972, 78, 1.
- (27) M.V. STACKELBERG et R. PAULUS
Z. Phys. Chem., (B), 1933, 22, 305.
- (28) A. EL MASLOUT, M. ZANNE, F. JEANNOT et C. GLEITZER
A paraître dans J. Solid State Chem.
- (29) R. JUZA et K. BAR
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1935, 28, 427.
- (30) G. HAACKE et G.A. CASTELLION
J. Appl. Phys., 1965, 35, 2484.
- (31) J. BERAK et Z. PRUCHNIK
Rocz. Chem., 1968, 42, 1403.
- (32) M.V. STACKELBERG et R. PAULUS
Zeit. Phys. Chem., (B), 1935, 28, 427.
- (33) J. BERAK et Z. PRUCHNICK
Rocz. Chem., 1969, 43, 1141.
- (34) R. SCHMID et H. HAHN
Zeit. Anorg. Allgem. Chem., 1970, 372, 106.
- (35) T. TSUCHIDA et W.E. WALLACE
J. Chem. Physics, 1965, 43, 2885.
- (36) A. IANDELLI et E. BOTTI
Atti, Reale Accart. naz. Lincei Rend., 1936, 24, 459.
- (37) OLCESE
Lincei Rend. Sci. fis. mat. e nat., 1966, 40, 629.

- (38) A. IANDELLI
Lincei Rend. Sci. fis mat e nat., 1960, 29, 62.
- (39) R. JUZA et K. LANGER
Zeit. Anorg. Allgem. Chem., 1968, 361, 59.
- (40) E. ZINTL, A. HARDER et B. DAUTH
Z. Elektrochem., 1934, 40, 488.
- (41) H. NOWOTNY et K. BACHMAYER
Mh. Chem., 1950, 81, 488.
- (42) R. JUZA et W. SCHULTZ
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1952, 269, 1.
- (43) R. JUZA et W. SCHULTZ
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, 275, 65.
- (44) R. JUZA et W. UPHOFF
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1957, 292, 65.
- (45) R. JUZA et W. UPHOFF
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1958, 297, 227.
- (46) A. EL MASLOUT, J.P. MOTTE et C. GLEITZER
J. Solid State Chem., 1973, 7, 250.
- (47) R. JUZA et T. BOHMANN
Zeit. Anorg. Allgem. Chem., 1961, 308, 159.
- (48) A. EL MASLOUT, J.P. MOTTE, C. GLEITZER et J. AUBRY
C.R. Acad. Sci., 1971, 273, 707.
- (49) R.W.G. WYCKOFF
Crystal Structures, Interscience, 2ème Edition.
- (50) A.F. WELLS
Structural Inorganic Chemistry, Clarendon Press, Oxford, 1962.
- (51) G. LANG
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1954, 276, 77.
- (52) J.P. MOTTE et N.N. GREENWOOD
A paraître dans J. Solid State Chem.
- (53) H. KREBS
Acta Cryst., 1956, 9, 95.
- (54) H. KREBS
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1955, 278, 82.
- (55) E. PARTHE
Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures, Gordon et Breach, N.Y., 1964.
- (56) A. EL MASLOUT et C. GLEITZER
C.R. Acad. Sci., 1970, 27, 1177.
- (57) G. NATTA et L. PASSERINI
Gazz. Chim. Ital., 1928, 58, 541.

- (58) H. COLE, F.W. CHAMBERS et H.M. DUNN
Acta Cryst., 1956, 9, 685.
- (59) S. WEGLOWSKI et K. LUKASZEWICZ
Bull. Acad. Polon. Science, Ser. Sci. Chim., 1968, 16, 177.
- (60) J.L. DAMON, F. PERMINGEAT et J. PROTAS
C.R. Acad. Sci., 1966, 262, 1671.
- (61) C.H. GOODMAN
Nature, 1960, 187, 590.
- (62) J.P. SUCHET
Thèse de Doctorat d'Etat, PARIS, 1961.
- (63) J.P. SUCHET et F. BAILLY
Ann. Chim., 1965, 10, 517.
- (64) L. LINOWSKY et W. BRONGER
Intern. Conf. on Sol. Comp. of Trans. Elem., GENEVE, 1973.
- (65) R.D. HEYDING et L.D. CALVERT
Canad. J. Chim., 1957, 35, 449.
- (66) D. HALOT et J. FLAHAUT
C.R. Acad. Sci., 1971, 272, 465.
- (67) A.P. PALISAAR et R. JUZA
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1971, 384, 1.
- (68) W.H. ZACHARIASEN
Acta Cryst., 1951, 4, 231.
- (69) E. ZINTL et G. BRAUER
Z. Electrochem., 1935, 41, 102.
- (70) E.W. GORTER
J. Solid State Chem., 1970, 1, 279.
- (71) G.E. BACON
Acta Cryst., 1969, A 25, 391.
- (72) F.S. GALASSO
Structure and properties of Inorganic Solids, Pergamon Press, 1970.
- (73) J. FLAHAUT
J. Solid State Chem., 1974, 9, 124.
- (74) R. JUZA et K. LANGER
Zeit. Anorg. Allgem. Chem., 1968,, 361, 74.
- (75) J.F. BRICE, J.P. MOTTE, A. EL MASLOUT et J. AUBRY
C.R. Acad. Sci., 1971, 273, 744.
- (76) R. JUZA, E. ANSCHUTZ et H. PUFF
Angew. Chem., 1959, 71, 161.
- (77) B.T.M. WILLIS
J. Phys., 1954, 25, 431.
- (78) A.K. CHEETMAN, B.E.F. FENDER, D. STEELE, R.I. TAYLOR et B.T.M. WILLIS
Solid State Comm., 1970, 8, 171.

- (79) A. ABRAGAM
Les principes du magnétisme nucléaire, P.U.F., 1961.
- (80) G.W. OSSMAN et A.A. SILVIDI
J. Chem. Phys., 1971, 54, 979.
- (81) H.T. WEAVER
Phys. Rev. (B), 1972, 5, 1663.
- (82) B. STALINSKY, C.K. COOGAN et H.S. GUTOWSKY
J. Chem. Phys., 1961, 34, 1191.
- (83) J.R. HENDRICKSON et P.J. BRAY
J. Magn. Res., 1973, 9, 357.
- (84) J.P. MOTTE, A. EL MASLOUT et P. GRANGER
A paraître.
- (85) H.C. TORREY; *Phys. Rev.*, 1953, 92, 962.
H.A. RESING et H.C. TORREY, *Phys. Rev.*, 1963, 131, 1102.
- (86) M. RUBENSTEIN et P.J. DEAN
J. Appl. Phys., 1970, 41, 1777.
- (87) J. HORN
Bull. Acad. Polon. Sc., 1969, 17, 69.
- (88) H. KREBS, K.H. MULLER et G. ZURN
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1956, 285, 15.
- (89) W. JEITSCHKO et P.C. DONOHUE
Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, GENEVE, 1973.
- (90) R.A. MUNSON et J.S. KASPER
Inorg. Chem., 1968, 7, 390.
- (91) Y. TANAKA
Rev. Phys. Chem. Jap., 1968, 38, 151.
- (92) K.E. MAASS
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1970, 374, 1.
- (93) K.E. MAASS
Z. Anorg. Allgem. Chem., 1970, 374, 19.
- (94) K. PIGON
Helv. Chim. Acta., 1961, 44, 30.
- (95) E. MOOSER et W.B. PEARSON
Phys. Rev., 1956, 101, 1608.
- (96) F. HULLIGER et E. MOOSER
Progress in Solid State Chem., Pergamon, 1965, vol. 2, 330.
- (97) J.P. SUCHET
J. Phys. Chem. Solids, 1959, 12, 74 et *Acta Cryst.*, 1961, 14, 651.
- (98) J.P. SUCHET et F. BAILLY
Ann. Chim., 1965, 10, 517.
- (99) J.P. SUCHET
Chimie Physique des semi-conducteurs, Monographie Dunod, 1962.
- (100) H. KREBS
Z. Anorg. Chem., 1955, 278, 82.

- (101) G. BRAUER
Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Academic Press, 1963.
- (102) G. CHARLOT
Les méthodes de la chimie analytique, Masson, 1966.
- (103) L.E. SMYTHE et R.N. WHITTEM
Anal. Chem., 1961, 86, 83.
- (104) T.V. RAMAKRISHNA, P.W. WEST et J.W. ROBINSON
Anal. Chem. Acta, 1967, 39, 81.
- (105) H.T. WEAVER et J.P. Van DYKE
Phys. Rev. (B), 1972, 6, 694.
- (106) C.K. COOGAN et H.S. GUTOWSKY
J. Chem. Phys., 1962, 36, 110.

. . .

— Deuxième Thèse —

"Etat actuel des recherches concernant la synthèse des apatites ; en particulier structure cristalline des apatites synthétiques en comparaison avec celle des apatites naturelles".

NOM DE L'ETUDIANT : EL MASLOUT Abdallah

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 20 Juin 1974

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

